

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE UN  
MATERIAL HÍBRIDO MAGNÉTICO COMPUESTO DE POLIVINIL  
BUTIRAL CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO**

**PRESENTA**

**I.Q. SARA LETICIA GÓMEZ FLORES**

**COMO REQUISITO EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES**

**ENERO, 2019**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE UN  
MATERIAL HÍBRIDO MAGNÉTICO COMPUESTO DE POLIVINIL  
BUTIRAL CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO**

**PRESENTA**

**I.Q. SARA LETICIA GÓMEZ FLORES**

**COMO REQUISITO EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES**

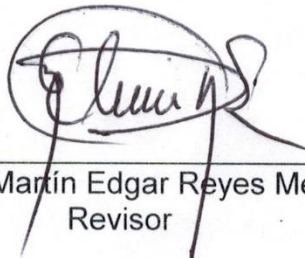
**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE UN MATERIAL HÍBRIDO MAGNÉTICO COMPUESTO DE POLIVINIL BUTIRAL CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO realizada por el alumno(a) SARA LETICIA GÓMEZ FLORES, con número de matrícula 1481807, sea aceptada para su defensa como opción al grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

El Comité de Tesis



\_\_\_\_\_  
Dra. Beatriz Cristina López Walle  
Director



\_\_\_\_\_  
Dr. Martín Edgar Reyes Melo  
Revisor



\_\_\_\_\_  
Dra. María Rocío Alfaro Cruz  
Revisor

Vo. Bo.



\_\_\_\_\_  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Enero 2019

# Agradecimientos

A mi familia, quien me ha apoyado incondicionalmente durante mis estudios. A mi hermano y mamá que me ayudaron en la realización de esta tesis. A mi novio Arturo González por sus comentarios, conocimientos, tiempo brindado en la realización de esta tesis.

A mi asesora, la Dra. Beatriz Cristina López Walle por la asesoría de esta tesis, por su constante apoyo, por sus enseñanzas, sus consejos y que siempre estuvo atento a cada detalle de mi formación.

Al Dr. Martín Edgar Reyes Melo por sus enseñanzas y sus valiosos comentarios a este trabajo de tesis y a la Dra. María Rocío Alfaro Cruz, por sus apreciables notas a este trabajo de tesis.

Al Dr. Alejandro Torres por su valioso apoyo en la obtención de las imágenes de microscopía. Al Dr. Marco Garza por su apoyo en la obtención de resultados magnéticos. A la Dra. Gabriela por sus enseñanzas en la capacitación del uso del espectrómetro FT-IR, al Dr. Domingo García por la capacitación para el uso del espectrómetro UV-VIS y la Dra. María Rocío Alfaro Cruz por sus apoyo en el equipo elipsómetro para obtener el coeficiente de extinción e índice de refracción.

A mis profesores del Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales: Dr. Virgilio González, Dr. Edgar Reyes, Dra. Beatriz López, Dr. Enrique López, Dr. Marco Garza, Dr. Alejandro Torres; gracias por sus enseñanzas, comentarios y disponibilidad.

A mis amigos y compañeros por su constante apoyo, por las pláticas y discusiones, comentarios, apoyo y amistad brindada.

A la FIME y al CIIDIT, por las instalaciones y apoyo brindado para la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca asignada para la realización de mis estudios de maestría.

# Índice

<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>I</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Antecedentes .....</b>	<b>6</b>
1.1.1 Antecedentes generales .....	6
1.1.2 Antecedentes en el equipo de trabajo .....	9
<b>1.3 Hipótesis .....</b>	<b>16</b>
<b>1.4 Objetivos .....</b>	<b>16</b>
1.4.1 Objetivo general .....	16
<b>1.5 Organización del documento de tesis .....</b>	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>19</b>
<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Definición de las propiedades ópticas .....</b>	<b>19</b>
2.1.2 Clasificación de los fenómenos ópticos .....	25
2.1.3 Interacción de la luz .....	26
2.1.4 Las propiedades ópticas .....	29
<b>2.2 Revisión bibliográfica de materiales y materiales híbridos .....</b>	<b>33</b>
2.2.1 Nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) .....	33
2.1.2 Polivinil butiral .....	37
2.1.3 Materiales híbridos .....	42
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>46</b>
<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1 Síntesis del material híbrido PVB/<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math> .....</b>	<b>46</b>
<b>3.2 Técnicas de caracterización experimental empleadas .....</b>	<b>53</b>
2.2.1 Caracterización morfológica .....	53
3.2.1.1 Microscopía óptica .....	54
3.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido .....	54
3.2.1.3 Microscopía electrónica de transmisión .....	56
2.2.2 Caracterización magnética .....	56
2.2.3 Caracterización estructural por espectroscopia infrarroja .....	58

3.2.4 Caracterización óptica .....	59
3.2.4.1 Espectroscopia UV-VIS.....	59
3.2.3.3 Elipsometría.....	61
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>66</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>66</b>
<b>4.1 Resultados y análisis de microscopía.....</b>	<b>66</b>
4.1.1 Microscopio óptico .....	67
4.1.1.1 Relativos a las películas híbridas con 10 $\mu\text{m}$ de espesor .....	68
4.1.1.2 Relativos a las películas híbridas con 30 $\mu\text{m}$ de espesor .....	73
4.1.1.3 Relativos a las películas híbridas con 60 $\mu\text{m}$ de espesor .....	76
4.1.2 Microscopio electrónico de barrido.....	79
4.1.2.1 Relativos a las películas híbridas de 30 $\mu\text{m}$ de espesor .....	79
4.1.2.2 Relativos a las películas híbridas de 60 $\mu\text{m}$ de espesor .....	82
4.1.3 Microscopio electrónico de transmisión.....	84
<b>4.2 Resultados y análisis de magnetometría.....</b>	<b>87</b>
<b>4.3 Resultados y análisis de espectroscopia de IR.....</b>	<b>91</b>
<b>4.4 Resultados y análisis de espectroscopia óptica.....</b>	<b>96</b>
4.4.1 Absorbancia.....	96
4.4.1.1 Efecto del espesor .....	98
4.4.1.2 Efecto de la concentración nominal de hierro .....	101
4.4.2 Banda óptica prohibida.....	103
4.4.3 Coeficiente de extinción .....	106
4.4.3.1 Efecto del espesor .....	106
4.4.3.2. Efecto de la concentración nominal de hierro .....	108
4.4.4 Índice de refracción .....	109
4.4.4.1 Efecto del espesor .....	110
4.4.4.2 Efecto de la concentración nominal de hierro .....	112
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>115</b>
<b>SENSOR DE GAS PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>115</b>
<b>5.1 Introducción: sensores de gas.....</b>	<b>115</b>
<b>5. 2 Prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>119</b>
5.2.1 Componentes del prototipo N° 1 .....	119
5.2.2 Principio de funcionamiento del prototipo N° 1 .....	122
5.2.3 Pruebas al prototipo N° 1 .....	125
5.2.4 Resultados del prototipo N° 1 .....	126
<b>5.3 Prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>129</b>

5.3.1 Componentes del prototipo N° 2 .....	129
5.3.2 Principio de funcionamiento del prototipo N° 2 .....	134
5.3.3 Pruebas al prototipo N° 2 .....	137
5.3.4 Resultados y análisis de resultados del prototipo N° 2 .....	137
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>141</b>
CONCLUSIONES .....	141
REFERENCIAS .....	144
LISTA DE FIGURAS .....	156
LISTA DE TABLAS .....	162
ANEXO A .....	163
BANDA ÓPTICA PROHIBIDA.....	163
ANEXO B .....	165
MÉTODO ITERATIVO Y CÓDIGO DE PROGRAMA: COEFICIENTE DE EXTINCIÓN E ÍNDICE DE REFLEXIÓN .....	165
ANEXO C .....	169
ELIPSOMETRÍA.....	169
ANEXO D .....	173
PARTES POR MILLÓN POR VOLUMEN .....	173

# Resumen

En el presente trabajo se presenta la caracterización óptica de un material híbrido compuesto de polivinil butiral con nanopartículas de óxido de hierro (PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Las nanopartículas de óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se sintetizaron *in situ* en la matriz polimérica de polivinil butiral (PVB). Estas películas híbridas se prepararon con tres concentraciones nominales de hierro (11%, 14% y 17%), variando el espesor (10 µm, 30 µm y 60 µm). Éstas se compararon con películas de PVB sin nanopartículas que presentan los mismos espesores antes mencionados. Este trabajo se centra en la influencia del contenido de óxido de hierro y del espesor de las películas sobre sus propiedades magnéticas y ópticas. Para ello, la morfología de las películas híbridas se observa mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido. A fin de observar el tamaño y la distribución de las nanopartículas de óxido de hierro, se empleó el microscopio electrónico de transmisión. Posteriormente, la caracterización magnética se llevó a cabo mediante el uso del magnetómetro de muestra vibrante, observando un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Las interacciones entre las nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la matriz de PVB fueron estudiadas mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. Los espectros de absorción y las propiedades ópticas (banda óptica prohibida, coeficiente de extinción e índice de refracción) se determinaron utilizando espectroscopia de ultravioleta-visible. Los resultados muestran que, al aumentar el contenido nominal de hierro, la banda óptica prohibida disminuye y el coeficiente de extinción e índice de refracción aumentan. Por último, se logró implementar el material híbrido en un sensor, específicamente un sensor de gas etanol.



# Capítulo 1

## Introducción

El estudio de las propiedades ópticas de un material ha sido tema de importancia a lo largo de los años. A título de ejemplo, se considerará al fotocromismo, fenómeno descubierto a finales del siglo IX. Este fenómeno se puede describir como un “cambio reversible de color” (entendiendo “color” como la respuesta observada por el ojo humano, que resulta de la interacción de la estructura de un material con la luz visible) después de la exposición de algún material a la luz (*i.e.*, UV, visible, IR). Específicamente, el material sufre una reacción química reversible, la cual es la responsable del cambio de color. Esta facultad puede ser aprovechada en el sector industrial para fabricar gafas para protección ocular, en el desarrollo de dispositivos para el almacenamiento óptico de datos 3D, en biocatálisis, para el desarrollo de sensores ópticos foto-controlados y de interruptores ópticos. Las principales propiedades que dan funcionalidad a este tipo de materiales son las ópticas (absorción de la luz) y las químicas (reacción química) [1,2]. Entonces, el conocimiento asociado a dichas propiedades es de gran utilidad para la optimización de las aplicaciones que puede ofrecer un determinado material. Además, considerando lo anterior, si se combinan de manera estratégica dos o más materiales a fin de generar un nuevo material, o materiales híbridos, se pueden obtener mejoras y/o potencializar alternativas para novedosas aplicaciones.

La presente tesis se centra en el estudio de las propiedades ópticas de un material híbrido compuesto a base de nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sintetizadas *in situ* en una matriz polimérica sintética, el polivinil butiral (PVB). Se consideraron tres concentraciones nominales de hierro (11%, 14% y 17%) para la síntesis de las nanopartículas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a fin de evaluar el impacto de éstas en dichas propiedades. En adición, el espesor de las películas obtenidas también varió con el mismo propósito: 10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ .

En este capítulo, se expondrá un panorama general de los materiales híbridos. Posteriormente, se exhibirán algunos trabajos realizados en este tópico por un grupo de investigadores pertenecientes a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL); en especial, sobre la síntesis y caracterización de nanopartículas inorgánicas embebidas en una matriz polimérica. Enseguida, se presentará la justificación de este trabajo de investigación, la hipótesis planteada y los objetivos que se buscaron en ella, concluyendo con la organización del documento de tesis.

## **1.1 Antecedentes**

### **1.1.1 Antecedentes generales**

El aprovechamiento de las propiedades de los materiales poliméricos, de sus compuestos poliméricos y de los materiales híbridos ha mejorado, debido a los avances en la investigación y desarrollos tecnológicos en el área de la ciencia e ingeniería de materiales [3]. Dicha investigación y desarrollo se ha utilizado en el diseño e innovación de computadoras, celulares, medicamentos, y de empaques para alimentos, entre otros [4]. Bajo este contexto, la optimización en el diseño de dispositivos y la utilidad sinérgica de dos o más propiedades de un material se han visto reflejadas en la síntesis y caracterización de nuevos materiales híbridos, particularmente, en lo referente a su carácter polifuncional (es posible emplear el mismo material para una o más tareas). Estos materiales

resultan de la combinación estratégica a nivel molecular de dos o más fases, de las cuales al menos una es de tipo orgánica (típicamente una matriz polimérica) y la otra inorgánica. Es esta íntima combinación sinérgica de dos fases la que provee el carácter polifuncional [5].

Los materiales híbridos que son del interés en esta tesis, son aquellos a base de nanopartículas de óxido de hierro y una matriz polimérica. Hu y colaboradores en el 2017 [6] sintetizaron *carbon-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid dots* (puntos de carbono-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> híbridos) mediante un proceso de carbonización térmica con energía de microondas. Para la funcionalización de la superficie y la pasivación (protección a agentes externos) de los puntos híbridos, los autores emplearon dos oligómeros, polietilenglicol (PEG) y polietilenimina (PEI). Los materiales híbridos obtenidos fueron *puntos de carbono/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* cubiertos por PEG o PEI. Estos presentaron el fenómeno de fluorescencia (emisión de un fotón con menor energía en comparación a la energía absorbida por el material al exponerse a una radiación electromagnética), a causa de los puntos de carbono; y propiedades magnéticas, debido al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No obstante, debido al “*quenching effect*” del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es decir, la desactivación o disminución de la fluorescencia del material, los puntos híbridos presentaron menor fluorescencia que los puntos de carbono. Lo anterior fue relacionado con la forma de llevar a cabo el proceso de síntesis. En consecuencia, es posible utilizar puntos de carbono-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> híbridos en aplicaciones que requieran de estas dos modalidades (magnética-óptica), por ejemplo, en censado de gases y escaneo de datos de información.

En 2017, Bonilla-Muñoz y colaboradores [7] presentaron una revisión de bibliografía de materiales híbridos poliméricos conductores con nanopartículas magnéticas. Las matrices poliméricas estudiadas fueron: polipirrol, polianilina y poliotiofeno. Éstas se combinan con óxido de hierro o mezclas de óxido de hierro con cobalto, zinc o níquel. Estos materiales (material híbrido conductor-magnético) son unos de los materiales más estudiados debido a su aplicación

para la absorción de microondas y el blindaje electromagnético. Algunas otras aplicaciones son: celdas solares, sensores, dispositivos de memoria, catálisis, entre otros.

Martínez-Cavanas y colaboradores, en el 2016 [8], elaboraron un material híbrido de nanopartículas de óxido de hierro encapsulado en quitosán. La síntesis de las nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se llevó a cabo usando extracto de eucalipto como agente reductor. Posteriormente, las nanopartículas fueron embebidas en quitosán, formando un material híbrido magnético. El principal uso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  embebidas en quitosán es como un agente de adsorción de arsénico, As (V).

Odenbach, en el 2016 [9], realizó una revisión bibliográfica de los materiales magnéticos híbridos, específicamente los que son conocidos como ferrofluidos. Es decir, matrices poliméricas líquidas embebidas de nanopartículas o micropartículas magnéticas. Al aplicar un campo magnético, se produce un cambio en el comportamiento mecánico de los materiales híbridos magnéticos; en particular, el comportamiento viscoso y elástico de estos es afectado por los campos magnéticos. La razón de este comportamiento está asociada a la estructura de las partículas magnéticas dentro del material híbrido. Sus principales usos son en aplicaciones biomédicas, como portador de medicamentos, detector de tumores y para la orientación de fármacos magnéticos, *i.e.* colocar fármacos en zonas específicas del cuerpo.

Resumiendo, el óxido de hierro en un material híbrido presenta diversas aplicaciones; por ejemplo, liberación controlada de fármacos, remoción de arsénico, sensores, celdas solares y catálisis. Así, la innovación de materiales híbridos magnéticos ha permitido su uso para más de una aplicación.

### 1.1.2 Antecedentes en el equipo de trabajo

Se han mencionado algunos ejemplos y aplicaciones de materiales híbridos compuestos a base de nanopartículas de óxido de hierro/polímero. En esta sección se expondrán los trabajos realizados por el cuerpo académico consolidado “Síntesis y caracterización de materiales”, de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), de la UANL. En estas investigaciones se han obtenido novedosos materiales híbridos (orgánico/inorgánico) a base de nanopartículas de óxido de hierro en diferentes matrices poliméricas. Las matrices poliméricas evitan la aglomeración de las nanopartículas y proveen propiedades que son inherentes a los polímeros, como flexibilidad, maleabilidad y transparencia a las películas obtenidas [10].

En el 2010, Luna-Martínez y colaboradores [12] sintetizaron nanopartículas de óxido de hierro *in situ* en una matriz polimérica de quitosán formando un material híbrido magnético. La síntesis se llevó a cabo en dos fases. Primero, se formó una película precursora (Fe(II)-quitosán). Para ello, se mezcló una solución de quitosán y una solución de cloruro de hierro tetrahidratado empleando ácido fórmico como solvente; la mezcla obtenida fue sometida a un proceso “casting”, para lo cual fue vertida en una caja Petri y de esta manera disminuir en la medida de lo posible la concentración de solvente por convección natural; todo esto, para la obtención de la película precursora. En la segunda fase, la película híbrida precursora se somete a un tratamiento químico-térmico empleando peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) en un medio alcalino, produciendo así, un material híbrido de nanopartículas de óxido de hierro embebidas en una matriz polimérica de quitosán (quitosán/ $Fe_2O_3$ ). Las nanopartículas sintetizadas presentaron un diámetro característico de 4 nm aproximadamente, con forma esférica. Debido a su tamaño, las nanopartículas sintetizadas presentaron un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Este estudio permitió validar una ruta accesible en dos fases para la obtención de nanopartículas sintetizadas *in*

*situ* en la matriz polimérica.

Como continuación del trabajo anterior, también Luna-Martínez *et al.*, en el 2012 [10], elaboraron nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pero en una matriz de carboximetilcelulosa sódica (Na-CMC), formando otro material híbrido magnético (CMC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). La síntesis fue realizada de manera similar al proceso anterior, pero utilizando agua destilada como solvente. Las nanopartículas sintetizadas exhibieron una forma y tamaño semejantes (esferas de 4 nm de diámetro), por lo que también se apreció un comportamiento superparamagnético.

Posterior a este último trabajo, en su tesis de maestría, Puente-Córdova bajo la dirección de Dr. Reyes-Melo [5], en el 2013, modificó la técnica de Luna-Martínez, para la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en una matriz polimérica de polivinil butiral (PVB), generando un material híbrido magnético más. En este caso, se usó tetrahidrofurano (THF) como solvente. Las nanopartículas embebidas en PVB tenían una forma cuasi-esférica y un diámetro característico de 5 nm, teniendo un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Los resultados magnetoreológicos muestran que las propiedades viscoelásticas del PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pueden modificarse bajo la aplicación de un campo magnético externo, demostrando que el PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es una buena alternativa para llevar a cabo funciones como actuador o sensor. Estas funciones se aprovechan en el diseño de dispositivos mecatrónicos.

En cada una de las películas híbridas anteriormente mencionadas, se realizó caracterización morfológica, estructural y magnética. Mediante el uso de difracción de rayos X, se identificó el tipo de fase de óxido de hierro presente, maghemita y/o magnetita. La espectroscopia de infrarrojo reveló las interacciones presentes en el material híbrido, exponiendo que existe una interacción entre grupos químicos particulares de la matriz polimérica y las nanopartículas de óxido

de hierro, las cuales se describirán en los siguientes capítulos. Para observar la distribución, forma y tamaño de las nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas, se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Por último, la caracterización magnética destacó, como ya se ha mencionado, un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente [5, 11, 12].

Dado que los materiales híbridos sintetizados reaccionan a los campos magnéticos externos aplicados, se planteó como potencial aplicación para estos materiales el área de la ingeniería electrónica y/o mecatrónica, para lo cual se caracterizaron dichas películas híbridas *in-situ*, desarrollando la función de microactuador. López-Walle y Reyes-Melo, en el 2013 [13], caracterizaron un microactuador tipo cantiléver a base del material híbrido CMC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este estudio, se midió el desplazamiento del extremo libre del microactuador al aplicarle un campo magnético. Se probaron dos diferentes geometrías ( $17.94 \times 2.81 \times 0.3 \text{ mm}^3$  y  $18 \times 1.06 \times 0.02 \text{ mm}^3$ ), presentando el más delgado (espesor: 0.02 mm), el desplazamiento más grande. Esto es, al aplicar una corriente eléctrica de 1.4 V a la bobina que produce el campo magnético, la película se flexionó casi 1.55 mm. Este resultado sugirió la aplicación de los materiales híbridos sintetizados como actuadores controlados magnéticamente.

En el mismo año, 2013, Suárez Sandoval y López Walle [14] diseñaron, fabricaron y caracterizaron un micro-interruptor electromagnético con materiales metálicos y aislantes convencionales, cuyo elemento móvil es el material híbrido magnético CMC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El prototipo obtenido trabaja con 24 V DC de alimentación de la bobina y conduce 0.6 A de corriente máxima, a una frecuencia de operación (conmutación) de 35 Hz.

López-Walle y colaboradores, en el 2014 [15], estudiaron dos materiales híbridos. El primero consiste en nanopartículas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> embebidas en una matriz

polimérica de PVB (PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En el segundo, nanopartículas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubiertas con carboximetilcelulosa fueron embebidas en PVB (PVB-CMC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La síntesis y caracterizaciones morfológica y magnética arrojaron resultados similares a [11, 12]. También, se estudió el desplazamiento de las películas funcionando como un microactuador tipo cantiléver, aplicando un campo magnético variable. Los resultados obtenidos muestran un desplazamiento máximo (843  $\mu\text{m}$ ) para la estructura de PVB-CMC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $28.37 \times 2.6 \times 0.183 \text{ mm}^3$ ), aplicando 781.5 mW al sistema. Los desplazamientos inducidos en ambos materiales híbridos como respuesta al campo magnético externo, además de la baja potencia eléctrica requerida, permiten concluir que los materiales híbridos magnéticos presentados aquí podrían considerarse como buenos candidatos para contribuir con su multifuncionalidad orgánica/inorgánica como novedosos microactuadores.

En la tesis doctoral de Rentería-Baltíérrez, bajo la dirección del Dr. Reyes Melo, en el 2017 [16], se estudió PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PE (poliestireno)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la finalidad de identificar el efecto de las nanopartículas metálicas en las propiedades mecánicas y eléctricas de dichos polímeros. Aunado a lo anterior, estos resultados experimentales proporcionan una base para establecer una correlación entre las características eléctricas y mecánicas de los materiales estudiados. Para tal efecto, se sugiere la aplicación de operadores diferenciales e integrales de orden no entero, los cuales se identifican como cálculo fraccional. De esta forma, se plantea una alternativa para una mejor descripción, tanto de las propiedades mecánicas y eléctricas de sistemas poliméricos, de cómo correlacionarlas.

En la tesis doctoral de Puente-Córdoba, también bajo la dirección del Dr. Reyes Melo, en el 2017 [17], se estudió el comportamiento eléctrico de dos materiales poliméricos híbridos (PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y EC (etilcelulosa)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), particularmente sobre el efecto de las nanopartículas de óxido de hierro en el



fenómeno eléctrico identificado como carga de espacio de las matrices poliméricas respectivas.

Llamas-Hernández M. *et al.*, en el 2018 [18], llevó a cabo la caracterización experimental y modelado matemático del comportamiento dinámico de una película de PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, funcionando como un microactuador tipo cantiléver. En este trabajo, se sintetizaron películas delgadas de material híbrido con tres concentraciones nominales de hierro: 11%, 14% y 17% en peso. Al aplicar un voltaje tipo escalón, se observó un comportamiento subamortiguado, propia de la configuración en cantiléver. Aplicando un campo magnético de 960 Oe, el microactuador con 14% de hierro y dimensiones de  $15 \times 2 \times 0.018 \text{ mm}^3$ , obtuvo un desplazamiento máximo de 0.99 mm. Al aplicar un campo magnético sinusoidal, se observó un comportamiento dependiente de la frecuencia y no lineal en el desplazamiento del microactuador.

En resumen, los materiales híbridos con matriz polimérica y nanopartículas de óxido de hierro sintetizados dentro del grupo de trabajo antes mencionado han sido estudiados estructural, morfológica, mecánica, eléctrica y magnéticamente, sin perder de vista su potencialidad como microactuadores. Este resumen se puede visualizar en la Tabla 1.1, donde se menciona la principal aportación, de manera cronológica, realizada por las distintas partes que conforman el cuerpo académico. Sin embargo, el estudio de las propiedades ópticas de dichos materiales híbridos es un campo aún sin exploración, en cual se centrará esta tesis.

Tabla 1.1 Proyectos realizados por el equipo de trabajo en relación a materiales híbridos.

Año	Autor (es)	Material híbrido	Aportación
2010	Luna Martínez <i>et al.</i> [12]	Quitósán/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Síntesis y caracterización.
2012	Luna <i>et al.</i> [10]	Na-CMC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Síntesis y caracterización.
2013	Puente-Córdova y Dr. Reyes Melo [5]	PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Síntesis y caracterización.
2013	López-Walle y Reyes-Melo [13]	CMC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Caracterizaron un microactuador tipo cantiléver.
2013	Suárez Sandoval y López Walle [14]	CMC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Diseñaron, fabricaron y caracterizaron un microinterruptor → elemento móvil: CMC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$
2014	López-Walle <i>et al.</i> [15]	PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y PVB-CMC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Estudiaron el desplazamiento del material como un microactuador tipo cantiléver.
2017	Rentería-Baltíérrez y Dr. Reyes Melo [16]	PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y PE/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Estudió la correlación entre propiedades eléctricas y mecánicas de los materiales.
2017	Puente-Córdoba y Dr. Reyes Melo [17]	PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y EC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Estudió el comportamiento eléctrico, específicamente la carga de espacio del material.

2018	Llamas-Hernández M. <i>et al.</i> [18]	PVB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Caracterización y modelado del comportamiento dinámico y no lineal funcionando como microactuador tipo cantiléver.
------	---	------------------------------------	--

## 1.2 Justificación

Las propiedades mecánicas, magnéticas y eléctricas de la película PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desarrollada en este grupo de trabajo siguen en proceso de estudio por el mismo, y algunos resultados ya han sido reportados [11,12, 15-18]. La caracterización óptica de este material híbrido se ha iniciado como herramienta para complementar dichos estudios [16]. Además, en la literatura no hay suficiente información al respecto, según se expondrá en el siguiente capítulo. En este sentido, la presente investigación de tesis se focalizará en un amplio estudio de las propiedades ópticas de películas delgadas de PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (espesor 10-60  $\mu\text{m}$ ), como absorción de luz, *band gap* (banda prohibida) óptico, coeficiente de extinción e índice de refracción.

La combinación de PVB con nanopartículas inorgánicas (óxidos principalmente) permite modificar las propiedades de la matriz polimérica (mecánicas, físicas, químicas, eléctricas, magnéticas, ópticas) y, en conjunto, crear un material híbrido útil para diversas áreas como la biomedicina, arquitectura, ciencias ambientales, mecatrónica, o directamente en celdas solares, reactores fotocatalíticos y sensores de gas, entre otras. El conocimiento y análisis de dichas propiedades permitirá ampliar sus posibles aplicaciones, por ejemplo, en vidrio arquitectónico (ventanas, puertas...) ya que proveería la capacidad para absorción de impactos (propiedades mecánicas) con un aumento en la absorción de luz en la región UV (propiedad óptica); en el censado de gases [19]; materiales de aislamiento transparentes empleados en ventanas de

automóviles [20] y pantallas flexibles [21]. Así, el interés de este trabajo reside en poder combinar las propiedades electro-magneto-ópticas del PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para futuras aplicaciones en la micromecatrónica.

## 1.3 Hipótesis

La combinación sinérgica entre las propiedades ópticas del PVB y de las nanopartículas de óxido de hierro es función de la concentración de nanopartículas y del espesor de las películas sintetizadas, lo que permitirá posicionar a este material híbrido como un potencial candidato en futuras aplicaciones para el desarrollo de microdispositivos mecatrónicos.

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivo general

Evaluar las propiedades ópticas de un material híbrido de matriz polimérica de polivinil butiral (PVB) con nanopartículas de óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en vista a su aplicación en microdispositivos mecatrónicos.

### *1.4.2 Objetivos particulares*

- I) Sintetizar películas de material híbrido (PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con diferente espesor y diferente contenido de sal precursora de cloruro de hierro (II) tetrahidratado [FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O].
- II) Evaluar la estructura, morfología y comportamiento magnético de las películas híbridas sintetizadas.
- III) Evaluar las propiedades ópticas (absorbancia, banda óptica prohibida, coeficiente de extinción e índice de refracción) de las películas sintetizadas.

- IV) Analizar la influencia del espesor y de las diferentes concentraciones nominales de hierro.
- V) Analizar los resultados con la finalidad de desarrollar aplicaciones potenciales del material híbrido.

## **1.5 Organización del documento de tesis**

El presente documento de tesis se divide en 6 capítulos, descritos a continuación.

En este capítulo 1, se proporcionó una breve introducción de los materiales híbridos y sus posibles aplicaciones con respecto a las propiedades ópticas. Posteriormente, se expone la investigación elaborada por el cuerpo académico consolidado “Síntesis y caracterización de materiales”, de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), de la UANL. En esta sección, también se recapitula todos los materiales híbridos desarrollados a lo largo del periodo 2010-2018 que el equipo de trabajo ha realizado, así como las aplicaciones en las que se han usado dichos materiales. En la parte final de este capítulo se presenta la justificación del trabajo, la hipótesis, los objetivos planteados y la organización del documento escrito para este trabajo de tesis.

El capítulo 2 considera los fundamentos teóricos, definiciones y conceptos de las propiedades ópticas como absorbancia, banda óptica prohibida, coeficiente de extinción, índice de refracción, entre otros. Además, se exponen las propiedades del óxido de hierro y el polivinil butiral (PVB) de manera independiente, en particular para las propiedades ópticas, así como sus aplicaciones. Por último, se describen los materiales híbridos de manera general, enfatizando sus propiedades ópticas y principalmente los que utilizan el PVB como matriz polimérica.

En el capítulo 3, se describen tanto la síntesis del material híbrido como las técnicas de caracterización utilizadas. Entre dichas técnicas de caracterización resaltan por su importancia las siguientes: microscopía óptica, microscopía

electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, magnetómetro de muestra vibrante y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. Por último, la caracterización óptica se lleva a cabo con espectrometría de UV-VIS y elipsometría.

Para el capítulo 4, se presentan los resultados obtenidos, así como su discusión. Los resultados son presentados en el orden cronológico como fueron obtenidos, y se sigue ese mismo orden para su discusión. Específicamente, en la sección sobre caracterización óptica se manifiesta la absorbancia, banda óptica prohibida, coeficiente de extinción e índice de refracción, para los materiales híbridos propuestos.

El capítulo 5 muestra el desarrollo del prototipo de una aplicación para el material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aprovechando sus propiedades ópticas: un sensor de gas.

Finalmente, en el capítulo 6 se describen las conclusiones de este documento de tesis, así como el trabajo futuro.

# Capítulo 2

## Fundamentos teóricos

Para interpretar de manera correcta las propiedades de un material híbrido es importante, primero, conocer de manera individual las propiedades de los diferentes materiales que lo conforman. En este sentido, y dado que el presente trabajo de tesis se centra en las propiedades ópticas del PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en este capítulo se revisarán, en primera instancia, algunas definiciones generales en este ámbito. Enseguida se abordarán las propiedades ópticas, por un lado, de las nanopartículas de óxido de hierro y, por el otro, las del PVB. Finalmente, se ampliará la revisión bibliográfica hacia las propiedades ópticas de otros materiales híbridos (materiales con matriz polimérica y óxidos metálicos).

### 2.1 Definición de las propiedades ópticas

Antes de comenzar con las definiciones y procesos que se llevan a cabo cuando se hace incidir luz sobre una superficie, es necesario describir el término radiación electromagnética.

La radiación electromagnética, de acuerdo con la física cuántica, es considerada una onda y una partícula. Ésta consiste en un campo eléctrico (es la región del espacio en la que una carga eléctrica situada en un punto de dicha región experimenta una fuerza eléctrica) y magnético (región en el espacio donde se ejerce una fuerza magnética sobre un objeto) que son perpendiculares uno de otro, al igual que su dirección de propagación, y son variables en el tiempo (Figura 2.1) [22].

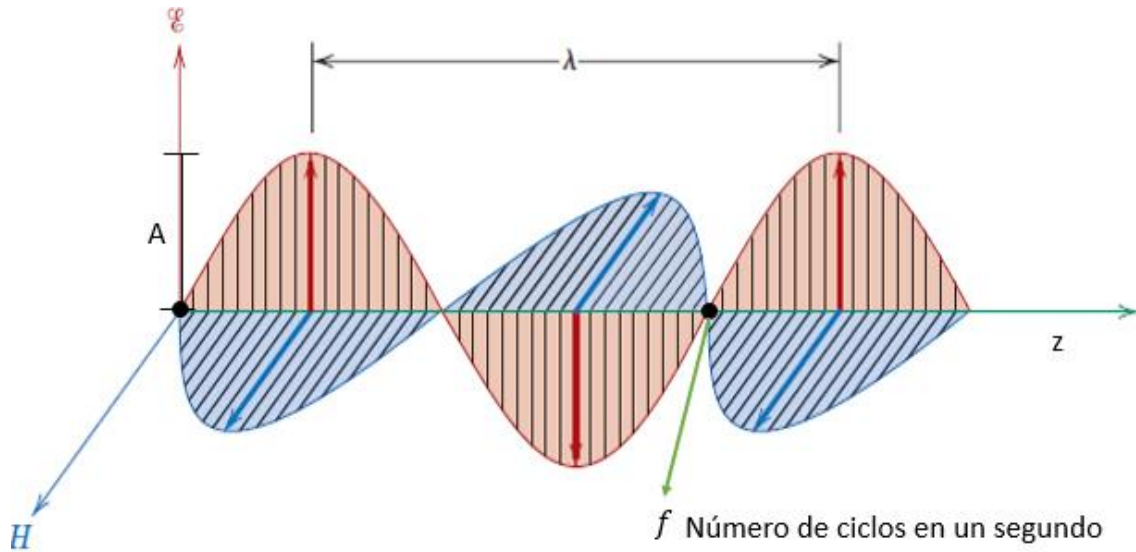


Figura 2.1 Radiación electromagnética: componente del campo eléctrico ( $\varepsilon$ ), componente del campo magnético ( $H$ ), longitud de onda ( $\lambda$ ), amplitud de la onda ( $A$ ) y frecuencia de la onda ( $f$ ) [22].

Las ecuaciones de Maxwell describen la radiación electromagnética, ya que mencionan cómo los campos eléctrico y magnético se comportan en el espacio y el tiempo, y cómo se relacionan entre sí. El total de ecuaciones diferenciales desarrolladas por Maxwell para describir el comportamiento electromagnético pueden ser resumidas en cuatro [23], donde  $D$  es la densidad de flujo eléctrico,  $\rho_v$  es la densidad de carga eléctrica volumétrica,  $\nabla$  es el operador nabla,  $B$  es la densidad de flujo magnético,  $H$  es la intensidad del campo magnético,  $E$  es la intensidad del campo eléctrico,  $J$  la densidad de corriente eléctrica y  $t$  es el tiempo:

$$\nabla \cdot D = \rho_v \quad (1)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (2)$$

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (3)$$



$$\nabla \times H = J - \frac{\partial D}{\partial t} \quad (4)$$

La primera ecuación de Maxwell, Ecuación (1), establece que el flujo eléctrico por unidad de volumen que sale de un pequeño volumen unitario es exactamente igual a la densidad de carga volumétrica que existe en él. Es decir, describe la dirección de las líneas del campo eléctrico (desde donde se originan y terminan) y su intensidad, Figura 2.2 (a) [23].

La segunda ecuación de Maxwell, Ecuación (2), menciona que las líneas de flujo magnético son cerradas y no terminan en una “carga magnética”. Es decir, las líneas de flujo magnético se cierran sobre sí mismas, ver Figura 2.2 (b).

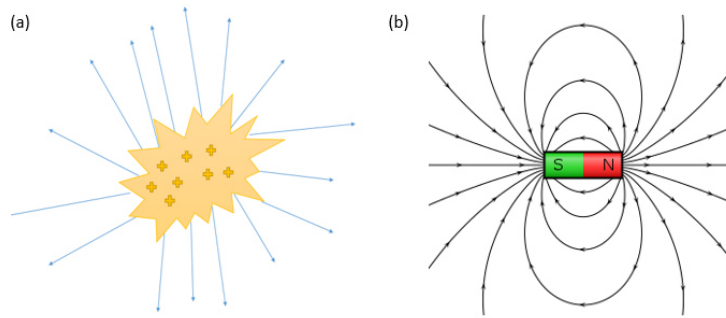


Figura 2.2 Esquematzación de las dos primeras ecuaciones de Maxwell, las cuales describen la dirección del campo eléctrico y magnético: (a) primera ecuación de Maxwell, dirección de campo eléctrico; (b) segunda ecuación de Maxwell, dirección de campo magnético.

La tercera ecuación de Maxwell, Ecuación (3), muestra que un campo magnético variante con el tiempo produce un campo eléctrico, es decir un campo magnético variable en el tiempo produce un campo eléctrico incluso en ausencia de cargas, y el campo eléctrico producido es perpendicular a la variación del campo magnético, Figura 2.3 (a) [23].

Por último, la cuarta ecuación de Maxwell, Ecuación (4), menciona que un campo eléctrico y/o una corriente eléctrica producen un campo magnético, el cual

aumenta al incrementar el campo eléctrico o la corriente eléctrica, ver Figura 2.3 (b) [23].

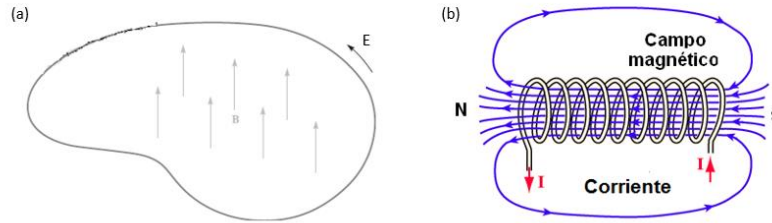


Figura 2.3 Esquemización de la tercera y cuarta ecuación de Maxwell, las cuales describen la influencia entre el campo magnético y el eléctrico: (a) tercera ecuación de Maxwell, al inducir un campo magnético se produce un campo eléctrico; (b) cuarta ecuación de Maxwell, al inducir una corriente eléctrica (un campo eléctrico) se produce un campo magnético.

Luz, calor, ondas de radio, rayos x, son ejemplos de la radiación electromagnética. Cada una se caracteriza por un intervalo de longitud de onda. El conjunto de estos intervalos genera un espectro de radiación, el cual se conforma por un amplio intervalo, desde rayos  $\gamma$  (longitudes de onda de 0.001 nm), pasando por los rayos x, ultravioleta (UV), visible (VIS), infrarrojo (IR) y, por último, las ondas de radio (igual o mayores a longitudes de onda de  $10^{14}$  nm). El espectro de radiación se observa en la Figura 2.4 [22].

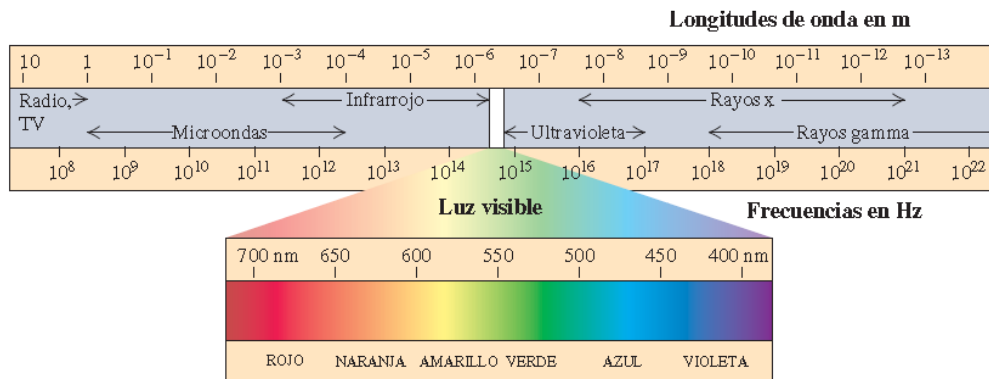


Figura 2.4 Espectro de radiación electromagnética [22].

En algunos fenómenos, como en la absorción de la energía de la luz, la radiación electromagnética, en lugar de ser una onda, se considera como paquetes de energía, llamados fotones. Lo anterior significa que, la única manera en que la radiación interacciona con la materia es a través de paquetes o cuantos de energía; hoy en día se utiliza la palabra fotón para identificar al cuanto de energía. La energía del fotón debe estar cuantizada, es decir, tiene valores específicos de energía. Estos valores son descritos en la Ecuación (5), la cual es deducida a partir de la ecuación de Broglie [22], donde  $E$  es la energía del fotón,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la luz,  $c$  es la constante de velocidad de la luz,  $\lambda$  es la longitud de onda.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

Como se mencionó al inicio, para efectos de este trabajo de tesis se nombrará luz a la región del UV-VIS-IR del espectro electromagnético. Cuando se necesite definir una región específica del espectro de radiación electromagnética (una longitud o rango de longitudes de onda específica) se incluirá la palabra luz y la región de la que se habla. Por ejemplo, luz visible es la radiación electromagnética perteneciente a la región del espectro de radiación electromagnética que está comprendida entre 400 a 700 nm, la cual se denomina región visible.

Ahora, la óptica es la rama de la física que estudia la interacción entre la radiación electromagnética, en particular luz visible, y la materia. Entendiendo este concepto, las propiedades ópticas se podrán definir como la respuesta de la estructura de un material a la exposición de la radiación electromagnética [22]. Por ejemplo, los metales pulidos en su superficie son brillantes porque reflejan la luz visible, la que no absorben energía debido a su estructura atómica. Sin embargo, el vidrio es transparente puesto que transmite mayoritariamente la luz visible incidida en éste. Las piedras preciosas poseen un determinado color debido a que transmiten ciertos colores; es decir, transmiten una determinada

región del espectro de luz visible, pero absorben otros. Otros materiales, como la leche, tienen apariencia blanca porque dispersan la luz visible incidente en todas las direcciones. Con estos sencillos ejemplos, se aprecia cómo la radiación electromagnética (luz) puede interaccionar con la estructura de la materia de diferentes maneras [24].

Gracias al conocimiento y aprovechamiento de la interacción de la luz con la materia, se han desarrollado diversos dispositivos cuyo principio de funcionamiento se basa en las propiedades ópticas de los materiales. Los sensores de gas, por ejemplo, son dispositivos que detectan la presencia de uno o más gases, aprovechando estas propiedades. El principio de funcionamiento se activa cuando un gas interfiere ópticamente con el sistema de detección. Se pueden citar los sensores infrarrojos que emplean una propiedad óptica para detectar la interferencia. Ésta es la absorción de la luz en ciertas frecuencias, pertenecientes a la región IR. Así, cuando el gas absorbe la luz IR, existe un cambio en las condiciones iniciales del sistema, dependiente de la concentración del gas a detectar [25].

Los materiales empleados en la construcción de vidrios para la construcción de edificios, casas, oficinas y automóviles son otro tipo de materiales que aprovechan sus propiedades ópticas. Un ejemplo típico de estos materiales es el vidrio laminado, el cual se forma por capas vidrio + polímero + vidrio. En éste, la capacidad de absorción de la luz es también la propiedad óptica que se aprovecha. Al incidir la luz sobre la superficie del vidrio, absorbe luz UV. La importancia de este efecto radica en el daño causado por la luz UV a la salud, como el cáncer en la piel [26].

Los pigmentos (minerales) se emplean principalmente para proporcionar color a pinturas, vestimentas y plásticos. El óxido de titanio proporciona un color blanco, el cobalto es utilizado para tonalidades azules y el cadmio para tonalidades amarillo, naranja o rojo. Es posible tener esta coloración ya que estos materiales absorben ciertas regiones de la luz visible, pero transmiten otras [22, 24, 27].

En los siguientes párrafos, se definirán las propiedades ópticas que serán evaluadas en este trabajo de tesis: reflexión, transmisión, dispersión de la luz, índice de refracción complejo, índice de refracción, absorbancia, coeficiente de absorción y coeficiente de extinción.

### 2.1.2 Clasificación de los fenómenos ópticos

Las propiedades ópticas de la materia (en estado sólido), pueden clasificarse en tres, las cuales están asociadas a tres fenómenos: reflexión, propagación y transmisión. Cuando a un material sólido se le incide luz, cierta cantidad es reflejada de la superficie, es decir, la dirección de la luz cambia. Este fenómeno se denomina reflexión. La luz restante recorre el medio óptico (esto es, atraviesa la estructura del material) y se propaga. Al entrar en el medio, se presentan dos respuestas: en la primera, la luz interacciona con la materia dentro del material, provocando una absorción cuántica de ésta o una dispersión; en la segunda, la luz atraviesa el medio óptico, lo que se conoce como transmisión. La Figura 2.5 muestra estos fenómenos [24].

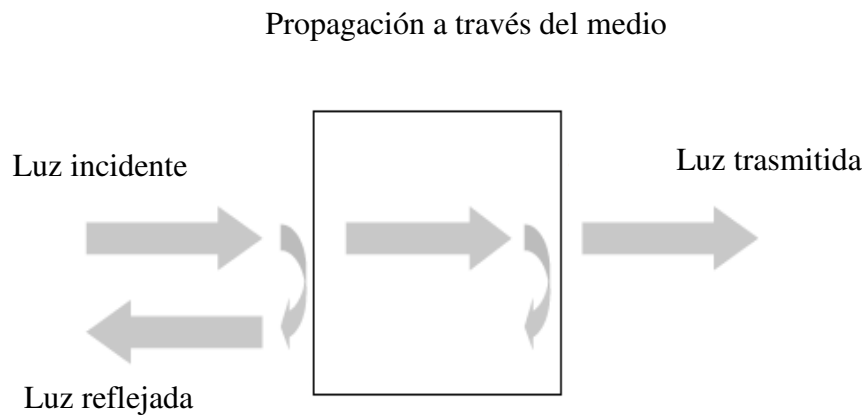


Figura 2.5 Fenómenos generales presentes entre la estructura de la materia y la onda de luz [24].

### 2.1.3 Interacción de la luz

La absorción de la luz se puede definir como la interacción de la onda electromagnética con la estructura de un material. En este sentido, cuando un material (por ejemplo, la superficie de un metal) es incidido por una radiación electromagnética con la suficiente energía, la emisión de un electrón de esta superficie es posible. Éste es descrito por el efecto fotoeléctrico [24].

Durante la absorción de la luz por el material, las interacciones entre ésta y los átomos, iones o electrones del mismo conllevan, principalmente, ciertos efectos eléctricos en la estructura de los materiales: la polarización electrónica y la transición electrónica.

En la polarización electrónica, la componente relativa al campo eléctrico de la radiación electromagnética (luz) interacciona con los electrones del átomo presentes en el material, de tal manera que induce una polarización (orientación) eléctrica en los mismos. En este proceso de polarización, parte de la energía proveniente de la radiación electromagnética puede ser absorbida, y la luz aparentemente disminuye su velocidad cuando pasan a través de este medio polarizado. Este fenómeno se conoce como refracción [22].

Para una mejor explicación de la transición electrónica, se considerará un átomo aislado. Un electrón o más electrones del átomo pueden pasar de un estado de energía ocupado a otro vacío, o de mayor energía, mediante la absorción de un fotón. El cambio en la energía experimentado por el electrón depende de la frecuencia de radiación del fotón (Ecuación (5)). Dado que los estados de energía para el electrón son discretos, solo existen cambios de energía cuánticos entre estos; por lo tanto, sólo fotones de frecuencias correspondientes a las posibles energías del electrón pueden ser absorbidos para lograr una transición electrónica. Ahora bien, los electrones estimulados (aquellos que han absorbido la energía del fotón) no pueden permanecer en el estado excitado (o de mayor energía) indefinidamente. Por ello, estos vuelven al estado basal (menor energía), con una reemisión de la radiación electromagnética. Al final, una conservación de energía debe cumplirse para la

absorción y emisión producida por las transiciones electrónicas [22]. Así, una transición electrónica implica una absorción y emisión de radiación electromagnética cuando un electrón pasa de una banda hacia otra; es decir, de un estado cuántico a otro.

El conjunto de los estados cuánticos de menor energía constituye una banda de valencia, y los estados de mayor energía, una banda de conducción. Los materiales poseen una banda prohibida (*band gap*) entre la banda de valencia y la banda de conducción. Esta banda prohibida es la energía necesaria para pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción mediante la absorción de un fotón a una frecuencia dada. Existen dos términos empleados para referirse a la banda prohibida, los cuales son banda eléctrica prohibida y banda óptica prohibida. Para establecer la diferencia de estos dos términos se considera un átomo con un electrón. Como es sabido, el átomo tiene orbitales atómicos, los cuales se agrupan en niveles de energía y cada nivel tiene cuatro subniveles (s, p, d, f) (ver Figura 2.6).

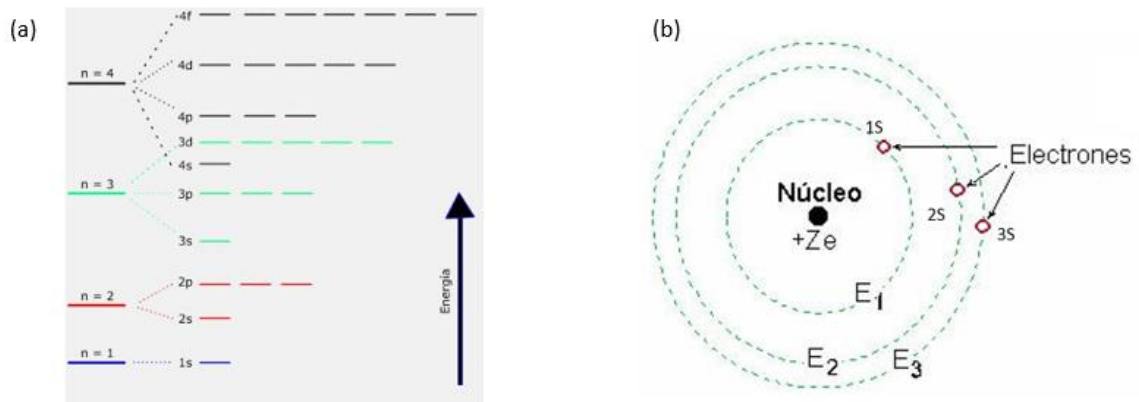


Figura 2.6 Esquematización de los niveles y subniveles de energía de un átomo: (a) Niveles y subniveles en orden creciente de energía; (b) modelo de Bohr.

Si un electrón se “encuentra” en el nivel 1 orbital s, se dice que está cerca del núcleo del átomo. Esto sugiere que la energía necesaria para pasar de este subnivel de energía al siguiente requiere de más energía en comparación a un electrón que se encuentre en el mismo subnivel (s) pero nivel de energía 4. Así,

la banda óptica prohibida hace referencia a la energía necesaria del electrón para “pasar” de un subnivel de energía cercano al núcleo al siguiente subnivel. Mientras que la banda eléctrica prohibida se relaciona con la energía de los subniveles lejanos al núcleo [24].

Entonces, la absorción de la luz del material depende de la frecuencia de radiación del fotón y de la energía de banda prohibida. Este proceso se refleja en la Figura 2.7, y se puede observar de manera clara en el espectro de emisión del hidrógeno, Figura 2.7 (b), donde se observa la emisión de la luz visible que el hidrógeno presenta una vez que el fotón es liberado [22].

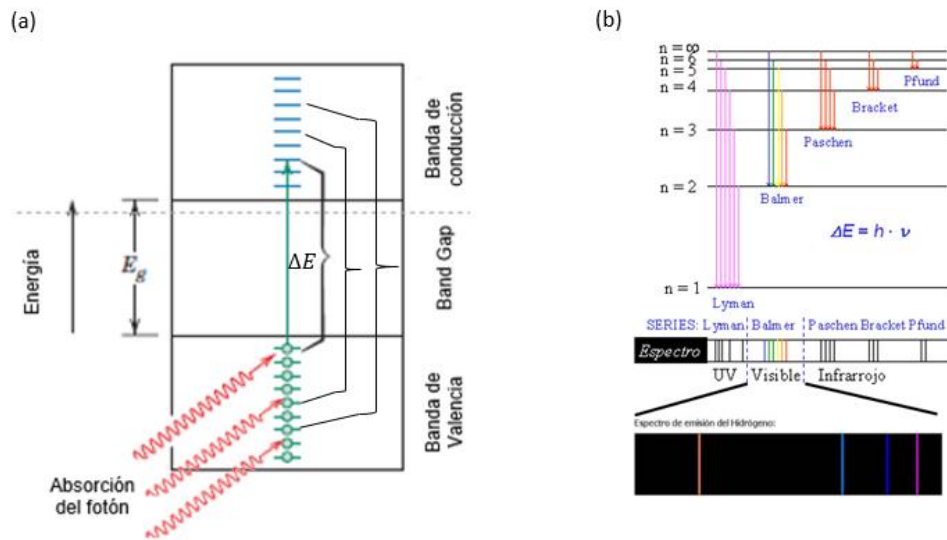


Figura 2.7 Proceso de absorción por mecanismo de transición electrónica: (a) absorción del fotón por el electrón, (b) espectro de emisión del hidrógeno [22].

Además de lo anterior, hay otra respuesta que experimenta el material cuando la luz incide sobre él: la refracción. Ésta se presenta cuando aparentemente se reduce la velocidad de propagación de la luz, en un medio diferente al espacio libre. Esta aparente reducción de velocidad está asociada a un cambio en la dirección de la luz, al pasar de un medio a otro [24]. Este cambio de dirección se cuantifica mediante un índice de refracción, el cual se definirá en la siguiente subsección.



### 2.1.4 Las propiedades ópticas

Los fenómenos ópticos descritos anteriormente pueden ser cuantificados por parámetros que determinan las propiedades ópticas del medio a un nivel macroscópico, aspecto muy importante para la optimización de las aplicaciones de los materiales en cuestión. A continuación, se describen los parámetros macroscópicos más importantes para efectos de este trabajo de tesis: la reflexión, la transmisión, la dispersión de la luz, el índice de refracción complejo, el índice de refracción, la absorbancia, el coeficiente de absorción y el coeficiente de extinción.

El coeficiente de reflexión o reflexión ( $R$ ) es la cantidad de luz reflejada ( $I_R$ ) con respecto a la cantidad de luz incidente de la superficie ( $I_0$ ). Así, la luz reflejada se puede cuantificar mediante la reflexión, definida en la Ecuación (6).

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (6)$$

El coeficiente de transmisión o transmisión ( $T$ ) es, de manera análoga, la cantidad de luz transmitida ( $I_T$ ) con respecto a la luz incidente ( $I_0$ ). Entonces, la luz transmitida, se puede cuantificar mediante la transmisión, Ecuación (7).

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (7)$$

La dispersión de la luz visible, en términos coloquiales, es la descomposición del haz de luz visible en los diferentes intervalos de longitud de onda que se compone dicho haz de luz [24].

El índice de refracción es un coeficiente complejo  $\tilde{n}$ , cuya parte real es el índice de refracción ( $n$ ), relacionado a la velocidad de la onda de luz, y la parte imaginaria es el coeficiente de extinción ( $k$ ), de acuerdo a la Ecuación (8).

$$\tilde{n} = n + ik \quad (8)$$

La propagación de la luz que corresponde a un medio transparente se define mediante el índice de refracción ( $n$ ), el cual se calcula mediante la relación entre la velocidad de la luz en el vacío ( $c$ ) y la velocidad aparente de la luz en el medio ( $v$ ), Ecuación (9). El índice de refracción depende, entonces, de la frecuencia de la luz.

$$n = c/v \quad (9)$$

La absorbancia o absorción ( $A$ ) es, la cantidad de luz absorbida ( $I_A$ ) con respecto a la luz incidente, dada por la Ecuación (10).

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (10)$$

Si no existe absorción o dispersión de la luz por el medio, la Ecuación (11) debe cumplirse:

$$T + R = 1 \quad (11)$$

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), se define como la cantidad de luz absorbida en una unidad de longitud del medio; dicho de otra forma, este coeficiente mide cuánto logra atravesar la onda de luz en el medio, antes de ser absorbida. Este coeficiente puede ser calculado a partir de la ley de Beer-Lambert, que relaciona la intensidad de luz entrante en un medio, con la intensidad saliente, después de producirse absorción. En la Ecuación (12) se observa dicha relación donde  $z$  es la longitud en esa dirección,  $I_z$  es la intensidad óptica (es decir, la luz incidente, *optical power* en inglés, por unidad de área) en la dirección  $z$ ,  $I_0$  es la intensidad óptica a  $z = 0$ , y  $A$  es la absorbancia. Además, dicha relación de Beer-Lambert puede expresarse en términos de absorbancia y coeficiente de absorción, Ecuación (14).

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (12)$$

$$A = \alpha z = -\ln \frac{I(z)}{I_0} \quad (13)$$

$$A = \frac{\alpha z}{2.3026} \quad (14)$$

Por otra parte, el coeficiente de extinción ( $k$ ) es la pérdida de energía de la onda en el material (qué tan rápido “desaparece” la luz en un material). Está relacionado con el coeficiente de absorción y la frecuencia  $\omega$  de la onda de luz como se indica en la Ecuación (15).

$$\alpha = 2k\omega/c = 4\pi k/\lambda \quad (15)$$

Para estimar el índice de reflexión y el coeficiente de extinción existen diversos métodos, algunos de ellos son resumidos en la Tabla 2.1 [28-30].

Tabla 2.1 Métodos para calcular el índice de refracción y el coeficiente de extinción [28-30].

Método	Principio	Observaciones
Relación de Moss [27]	<p>Teoría de la fotoconductividad.</p> <p>Relaciona la banda prohibida con la absorción de un fotón y su estructura de banda.</p> <p>El índice de refracción relaciona la energía necesaria para que un electrón pase de un estado basal a un estado excitado.</p>	<p>-Se aplica a semiconductores y puede aplicarse a dieléctricos.</p> <p>-Sólo se conoce un valor de energía de todo el espectro y es el valor que corresponde la banda óptica prohibida.</p>
Método de Swanelpoel [28]	Franjas de interferencia ( <i>interference fringes</i> ), o patrón de interferencia.	-Se requiere una configuración tricapa: aire-

	Al incidir un haz sobre la configuración tricapa (aire-película-sustrato), se obtiene una respuesta senoidal, lo que resulta en poder separar la absorción del sistema con el índice de refracción de la película empleada.	<p>película-sustrato específico.</p> <p>-El aire es parte de la configuración porque su índice de refracción es aproximadamente 1.</p> <p>-El espesor de la película debe ser menor a 1 <math>\mu\text{m}</math>.</p> <p>-El sustrato debe tener un índice de reflexión alto (superior a 1.7)</p>
Método Migahed-Zidan-Mahendia [29]	<p>Método empírico, considera dispersión lineal.</p> <p>Método iterativo.</p>	<p>-Se obtiene a partir de los valores de reflexión y transmisión.</p> <p>-Se asume no pérdida de reflexión durante toda la trayectoria de la luz.</p>

Además de los métodos experimentales presentados en la Tabla 2.1, se consideraron los siguientes puntos para elegir un método adecuado al material obtenido:

- 1) Es posible estimar el índice de refracción a lo largo del espectro electromagnético (región UV-VIS e infrarrojo cercano) y no solo en una longitud de onda específica, como en el método de Moss.
- 2) La muestra no requiere de una configuración especial para obtener los datos necesarios y aplicar el método. En el método de Swanelpoel, se requiere una configuración particular tipo sándwich.
- 3) Es posible emplear el método para películas con espesores mayores o menores a 1  $\mu\text{m}$ . El método de Swanelpoel necesita espesores menores a 1  $\mu\text{m}$ .

- 4) No requiere de sustrato para su medición. El método de Swanelpoel requiere de un sustrato.
- 5) Se emplea la esfera de integración (dispositivo empleado para integrar la luz reflejada que un material posee al ser incidido por un haz de luz), la cual permite medir reflectancia difusa.

Tomando en cuenta los puntos anteriores y las características de las películas de PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se optó por utilizar el método Migahed-Zidan-Mahendia en este trabajo de tesis para obtener los valores de “*n*” y “*k*” [29].

Hasta este punto, se ha visto que la radiación electromagnética (luz) se puede describir como onda o como partícula (fotón). Además, se describieron los procesos que se presentan cuando la luz incide sobre la superficie de materiales sólidos. Principalmente, estos son tres: reflexión, propagación en el medio (como absorción o dispersión) y transmisión de la luz. Las propiedades ópticas (reflexión, transmisión, índice de refracción, absorción, coeficiente de absorción y coeficiente de extinción) son empleadas para cuantificar estos procesos.

A continuación, se mencionan las principales características, propiedades y aplicaciones ópticas de las nanopartículas de óxido de hierro, del PVB y de algunos materiales híbridos semejantes al utilizado en este trabajo de tesis.

## **2.2 Revisión bibliográfica de materiales y materiales híbridos**

### **2.2.1 Nanopartículas de óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Una nanopartícula es una partícula que posee un tamaño característico entre 1 y 100 nm, siendo un nanómetro la mil millonésima parte de un metro. Una nanopartícula puede ser de cualquier material (cerámicos, metales, semiconductores y/o polímeros). Debido a sus dimensiones, las propiedades de las nanopartículas se modifican, teniendo como resultado diferentes propiedades

respecto al material a gran escala, o *bulk* [31]. Esta sección se enfocará en las nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Las fases de este tipo de nanopartículas que se han reportado son diversas, entre ellas se encuentran maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), las cuales son las fases más estables.

Las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  han sido empleadas en numerosas aplicaciones como biomedicina, terapia contra el cáncer, catálisis y técnicas de separación magnética [32]. Por ejemplo, la magnetita es biocompatible. Esto le permite ser utilizada en la liberación controlada de fármacos o de agentes contra el cáncer [36]. También se usa en la separación de metales presentes en agua [30]. Por otro lado, la maghemita es empleada para el almacenamiento y grabado de datos. En aplicaciones de almacenamiento de datos, las partículas deben tener un estado magnético estable y cambiante para representar bits de información sin ser afectados por las fluctuaciones de temperatura. Hematita y magnetita son útiles como catalizadores en reacciones químicas (descomposición de un colorante). Además, las tres fases de óxido de hierro son empleadas como pigmentos para pinturas, cerámicos y porcelana [32]. La hematita es ampliamente usada en sensores de gas, instrumentos ópticos, aplicaciones médicas (liberación de fármacos, destructora de tumores mediante hipertermia, aumento de la temperatura corporal arriba de la temperatura normal, agente de contraste en imagen de resonancia magnética), y cintas de grabación magnética [33, 34].

El superparamagnetismo es una propiedad que presentan ciertos materiales cuando su tamaño es inferior a un tamaño crítico, el óxido de hierro tiene un diámetro crítico con un orden de magnitud alrededor de algunos nanómetros ( $< 25 \text{ nm}$ ) [7].

Para explicar el superparamagnetismo, primero se definirá qué son los dominios magnéticos y lo que sucede en materiales magnéticos con estos dominios. Los dominios magnéticos son regiones virtuales en el material, es decir, zonas en la que se puede considerar una isotropía magnética y

magnetización (igual cantidad de magnetización, sin importar la dirección en donde se mida), separadas por “paredes”. En un material paramagnético, los dominios están orientados al azar. Al aplicar un campo magnético, estos dominios tienden a orientarse en la misma dirección que el campo magnético aplicado. Produciendo una magnetización del material.

Ahora, para partículas con diámetro inferior al crítico, el dominio magnético es un monodominio. Esto es, cada partícula se considera como un monodominio magnético. De la misma manera que en los materiales paramagnéticos, cuando un campo magnético es aplicado en nanopartículas con el diámetro crítico, éstas se orientan en la dirección del campo magnético aplicado. La magnetización obtenida en cada nanopartícula es la suma de todos los momentos magnéticos individuales del monodominio. De esta forma, se genera una magnetización más elevada que en un material paramagnético convencional. A este comportamiento se le conoce como superparamagnetismo [36,37].

Debido a esta interesante propiedad, en los últimos años se ha investigado la manera de sintetizar nanopartículas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con estas dimensiones [31]. Algunas de los métodos de síntesis utilizados son: co-precipitación, descomposición hidrotérmica a alta temperatura, sol gel, microemulsión, sonólisis o sonoquímico, bioquímico, entre otros. En las siguientes líneas se explicarán los más recurrentes.

La coprecipitación consiste en una mezcla de iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en soluciones básicas ( $\text{pH} < 11$ ), a temperatura igual o mayor al ambiente. Aquí los iones de hierro reaccionan con el grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) de la solución básica. El resultado es óxido de hierro precipitado en forma de nanopartículas [38].

El sol gel se basa en sales de hierro que actúan como sales precursoras, las cuales sufren varias reacciones de hidrólisis (descomposición de sustancias orgánicas e inorgánicas complejas en otras más sencillas mediante la reacción con agua) y policondensación, formando una solución coloidal dispersa (solución con partículas suspendidas en el solvente). El resultado es una red estructurada

de partículas que atrapan en su interior al solvente llamado gel. Éste es “secado” mediante el retiro de dicho solvente. Finalmente, se presentan dos materiales, un solvente y polvos o nanopartículas [38, 39].

Por último, la sonólisis o irradiación de ultrasonido (sonoquímica) usa el efecto químico del ultrasonido resultado de la cavitación acústica. El proceso es el siguiente: bajo irradiación ultrasónica existen ondas acústicas que se expanden y contraen alternadamente. Esto crea burbujas (llamadas cavitaciones) de manera oscilante que pueden acumular energía ultrasónica de manera efectiva (aprovechando toda su energía) mientras están creciendo hasta cierto tamaño (típicamente algunas décimas de milímetros). Entonces, bajo condiciones apropiadas, una burbuja puede sobrepasar su tamaño y por consiguiente colapsar liberando la energía almacenada en la burbuja. Dicha energía es localizada, poco duradera y presenta alta temperatura (5000 K) y alta presión (1000 bar). Esta alta presión y temperatura provee, en presencia de una sal de hierro (II) y (III), la formación de nanopartículas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [38].

Enseguida, se presentan algunas propiedades ópticas de las nanopartículas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La banda óptica prohibida tiene un valor entre 2.2 y 2.75 eV, con un espectro de absorción entre 600 y 295 nm dentro de la luz visible y un índice de refracción relativamente alto (2.5-2.54) [34, 40-42].

A continuación, se expondrán algunos ejemplos de los usos de las propiedades ópticas, así como estudios de las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Singh y colaboradores, en el 2016 [40], observaron la variación de la banda óptica prohibida y el índice de refracción en función del tamaño de las nanopartículas de óxido de hierro. Estos autores sintetizaron dichas nanopartículas mediante el proceso sol-gel. Dado que querían cambiar el tamaño de éstas, sintetizaron las nanopartículas entre temperaturas de 400°C-800°C. Con este tratamiento térmico obtuvieron 5 tamaños: 15 nm, 16.5 nm, 19 nm, 19 nm y 35 nm. Se demostró que, al incrementar el tamaño de partícula, disminuye la banda óptica prohibida y aumenta el índice de refracción (a 35 nm de tamaño de nanopartícula, le corresponde una banda óptica prohibida de 2.57 eV y un índice de refracción



de 2.545; en tanto que, con 15 nm la banda óptica prohibida es de 2.75 eV y el índice de refracción de 2.505). Los autores atribuyen este comportamiento al confinamiento cuántico [40].

Las nanopartículas de hematita (3-25 nm) poseen actividad fotocatalítica para la oxidación del sulfito (S(IV)) cuando se les hace incidir una onda electromagnética de 320 nm. Además, las nanopartículas de maghemita son utilizadas en la fabricación de celdas solares dadas sus propiedades fotoelectroquímicas [41]. Cabe mencionar que las propiedades de las nanopartículas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son fuertemente dependientes del método de síntesis empleado [40].

Las nanopartículas de óxido de hierro han sido estudiadas debido a sus propiedades superparamagnéticas. Éstas se han logrado utilizar para la liberación controlada de fármacos o en informática para la recolección de datos binarios. En cuanto a sus propiedades ópticas se ha aprovechado su banda óptica prohibida e índice de refracción en aplicaciones como celdas solares, fotocatalizadores y pigmentos en pinturas. Es por ello que el estudio de las propiedades ópticas de este tipo de nanopartículas en matrices poliméricas es de interés para futuras aplicaciones, como sensores de gas.

### **2.1.2 Polivinil butiral**

Los polímeros son estructuras macromoleculares de uno o más monómeros; en otras palabras, es una sustancia compuesta por moléculas de cadena larga en la que se repite una unidad estructural, llamada unidad repetitiva. Los polímeros poseen un elevado peso molecular debido a los orbitales híbridos que caracterizan al carbono. Además, dicha macroestructura tiene la capacidad de girar en el espacio obteniendo diferentes estados conformacionales (por ejemplo, polímeros *cis* y *trans*), como se observa en la Figura 2.8 (a). En consecuencia, su estructura es variada. Se pueden citar: (1) los polímeros de cadena lineal, cuyas unidades repetitivas se unen de un extremo a otro formando

cadenas simples; (2) los polímeros con ramificaciones que presentan cadenas secundarias diferentes a la cadena principal; estas cadenas secundarias son producto de reacciones secundarias presentes en la síntesis del polímero; (3) los polímeros reticulados, donde las cadenas lineales adyacentes a la cadena principal se unen una a otra en diversas posiciones mediante enlaces covalentes. Estos procesos ocurren en la síntesis del polímero o durante las reacciones químicas irreversibles, y son ilustrados en la Figura 2.8 (b) [22].

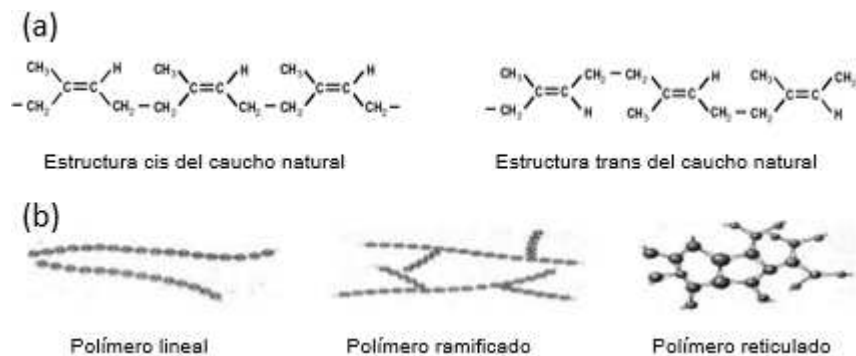


Figura 2.8 Diferentes estructuras de los polímeros [22].

El polivinil butiral (PVB) es un copolímero sintetizado por la poli-condensación del polivinil alcohol (PVA) con n-butiraldehído en presencia de un catalizador ácido. La estructura final del PVB es una distribución aleatoria de tres unidades estructurales: acetato, alcohol y butiral, con un porcentaje aproximado de 2%, 22% y 72% en peso, respectivamente (Figura 2.9). La síntesis de PVB es tal que se producen unidades con grupos butiral, unidades con grupos alcohol, y unidades con grupos acetal. Las unidades con grupos OH, corresponden a una estructura lineal de PVA, razón por la cual el PVB puede considerarse como un copolímero [5, 43-45].

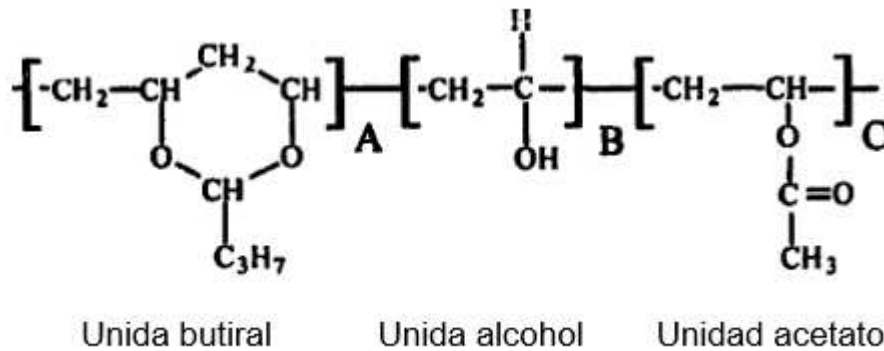


Figura 2.9 Estructura del polivinil butiral (PVB) dividida en sus tres unidades principales [5].

El polivinil butiral se caracteriza por proveer gran adherencia, principalmente entre superficies cerámicas. Este efecto se debe principalmente a las unidades acetatos y alcoholes del polímero. Otra característica es la durabilidad. A título de ejemplo, Seo y colaboradores, en 1997 [43], estudió la durabilidad del polímero mediante descomposición térmica demostrando una desintegración lenta en el PVB; es decir, el PVB se somete a calor por un periodo de tiempo en el cual las moléculas del PVB se mueven (vibran) y empiezan a “desenmarañarse” debido a la energía proveniente de la fuente de calor, resultando la separación de dichas moléculas en unidades individuales. Sin embargo, en este experimento se percató que se requieren temperaturas mayores a 300 °C para que se comience a desintegrar y superiores a 700°C para observar una descomposición total. Esto se debe a su carácter de copolímero, porque requiere más energía en comparación a un polímero con menos de dos monómeros. Es por ello que el PVB posee durabilidad, porque se requiere de temperaturas elevadas (700 °C) para que éste se desintegre [43].

El PVB es empleado principalmente en la fabricación de vidrios laminados (vidrio + película de PVB + vidrio, capa sobre capa), arquitectura (ventanas) de edificios, resinas para pinturas, encapsulamiento de celdas solares, entre otras aplicaciones [46].

Dentro de sus propiedades ópticas, el PVB puede transmitir la luz entre 800 y 350 nm (todo el espectro de luz visible, una región muy pequeña de la luz UV, 350-400 nm, y parte de la región cercana de la luz infrarroja, 700-800 nm). Además, el PVB puede absorber energía en la región de 150-350 nm del UV. Esta propiedad (de absorbancia) se aprovecha en términos de protección de la piel en la prevención de cáncer de piel [46, 25, 47]. El índice de refracción reportado está entre 2.75 a 1.74 para un rango de 200 a 700 nm [48].

Enseguida se verán algunos estudios de las propiedades ópticas del PVB. Debido a que en la atmósfera existe radiación, es de interés conocer qué sucede con las propiedades ópticas del PVB. Se puede mencionar a Mohammadian-Kohol y colaboradores, en el 2016 [48], quienes estudiaron el cambio de las propiedades ópticas del PVB en forma de película, al incidir rayos gamma sobre éste. El PVB se irradió con 20, 50, 70 100 y 250 kGy (gray es una unidad que mide la dosis absorbida procedente de radiaciones ionizantes por un determinado material; un gray es equivalente a la absorción de un joule de energía por kilogramo de masa de material irradiado) [49], observando cambios en la absorbancia, el coeficiente de absorción, la banda óptica prohibida, el índice de refracción, el coeficiente de extinción, entre otros. Por ejemplo, en el índice de refracción todas las películas que fueron irradiadas hasta 70 kGy presentaron un desplazamiento de la curva del índice de refracción hacia la izquierda, con respecto a la película sin irradiar. Sin embargo, arriba de 70 kGy, la curva del índice de refracción no solo se desplaza, además, empieza a desvanecerse. Esto muestra que el uso del PVB en vidrio laminado o ventanas de edificios puede afectar su desempeño a radiaciones mayores de 70kGy, provocando diferente absorción de luz (e.g. no absorción UV) y coeficiente de reflexión [48].

Spangler y colaboradores, en el 2016 [50], investigaron una forma de mejorar la visión de los conductores cambiando la configuración del parabrisas del automóvil. Como ya se ha mencionado, los parabrisas de los automóviles son fabricados con vidrio laminado (vidrio + PVB + vidrio). La configuración “estándar” provoca problemas relacionadas al enfoque de las imágenes que observa el

conductor a través de vidrio laminado (visión borrosa). Éste se llama “efecto fantasma”, Figura 2.10. Entonces, proponen emplear la película de PVB de tal manera que el espesor de la parte superior sea mayor que el espesor de la parte inferior, según se aprecia en la Figura 2.10. Al renovar la forma, la configuración de vidrio laminado también cambiaría, provocando una modificación en la reflexión de la luz, lo que conlleva a una mejor nitidez en la visión del conductor.

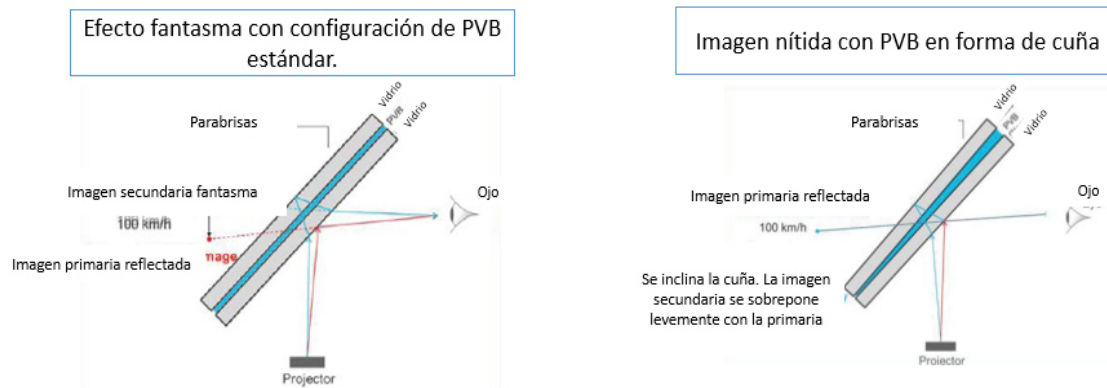


Figura 2.10 Ilustración de la respuesta obtenida al cambiar la forma del PVB en el vidrio laminado.

Kuhakongkiat y colaboradores, en el 2017 [51], comenzaron los estudios para el desarrollo de un material termocrómico (material que cambia su color al cambiar la temperatura) compuesto por polivinil butiral (PVB), etileno vinil acetato (EVA) y plastificantes. Ellos encontraron que la transparencia del material depende de la temperatura ambiente, para ello se estudió el índice de refracción de los componentes de manera individual y combinados (PVB/EVA, PVB/EVA/plastificantes). Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la mezcla de polímeros es transparente a temperatura ambiente; sin embargo, al aumentar o disminuir la temperatura, la opacidad aumenta. Esto es porque, al cambiar la temperatura, los índices de refracción cambian y la dispersión de la luz se hace evidente, provocando que el material sea opaco. Hasta la fecha del artículo, no había una proposición de este tipo con los componentes empleados

(PVB/EVA/plastificantes); de ahí su importancia. El uso para éste es como sensor de temperatura, tintas, protección solar, etc. [51].

En esta sección se presentó al PVB, el cual es un copolímero con buena flexibilidad, resistencia a impactos mecánicos, fácil manufactura y capacidad de absorber luz ultravioleta, entre otras características. Es por ello por lo que su principal uso es en la fabricación de vidrio laminado empleado en el parabrisas de automóviles. Las propiedades ópticas del PVB han sido reportadas principalmente para mejorar el uso en los parabrisas y ventanas de edificios [48]; sin embargo, el aprovechamiento de dicho material para otra aplicación como sensores, en dispositivos micromecatrónica, entre otros, no se ha desarrollado aún [51]. Por lo tanto, es de interés complementar el análisis de este material para su aprovechamiento en otras áreas, como es el caso particular de este trabajo de tesis, para aplicaciones de censado.

En seguida se comentarán a detalle qué es un material híbrido y algunos estudios de estos materiales relacionados con sus propiedades ópticas.

### **2.1.3 Materiales híbridos**

Los materiales híbridos consisten en la combinación íntima, a nivel molecular, de dos o más fases, de las cuales, una es orgánica (típicamente una matriz polimérica), y la otra, inorgánica. Esta íntima combinación de dos fases puede proveer un carácter polifuncional, el cual es el resultado de la combinación de las propiedades presentes en cada uno de los materiales que conforman el material híbrido [51]. En general, la fase orgánica presenta buena flexibilidad, facilidad de procesamiento y transparencia a la luz. En cambio, la fase inorgánica brinda resistencia mecánica, alta resistencia térmica y resistencia química.

Este documento de tesis es el estudio de las propiedades ópticas del material híbrido (PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En los siguientes párrafos se discutirán algunos materiales híbridos observando las propiedades ópticas de estos y sus aplicaciones dentro del ramo de la óptica.

En el 2017, Huang *et al.* [55] elaboraron un material híbrido empleando oxifloruro de niobio/disulfuro de tungsteno ( $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}/\text{WS}_2$ ) con aplicaciones potenciales para actividades fotocatalíticas (propiedad de acelerar una reacción química mediante la adición de luz), dada la funcionalidad en este ámbito del  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ . Sin embargo, éste presenta ciertas restricciones en la práctica debido a su baja absorción óptica y baja separación de cargas eléctricas. No obstante, al introducirle  $\text{WS}_2$ , el  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$  incrementa su actividad fotocatalítica en la degradación de colorante azul de metileno bajo radiación de luz visible. Este incremento es posible porque al introducir el  $\text{WS}_2$  en el  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ , la absorción óptica aumenta dado que el  $\text{WS}_2$  tiene mayor absorción de luz visible que el  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ : por lo tanto, al combinarlos, el rango de absorción para el material híbrido resultó en la combinación de ambos compuestos. Además, se observó que la “banda prohibida” disminuyó en el material híbrido con respecto al  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ , puesto que hay un traslape de orbitales entre el  $\text{WS}_2$  y el  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ , disminuyendo la energía necesaria para pasar un electrón del estado de valencia al estado de conducción y, por ende, una menor “banda prohibida”. El resultado es un incremento en la actividad fotocatalítica [55].

En el 2017, Li y colaboradores [56] fabricaron un material híbrido ( $\text{Ag}@\text{SiO}_2/\text{PDMS}$ ) con nanopartículas de plata (Ag) cubiertas con óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y dopadas con polidimetilsiloxano (PDMS). Éste obtuvo un incremento en su capacidad de absorción, transmisión o reflexión del material, llamada limitación óptica. Las pruebas de absorción de la luz, en un rango de 300 a 800 nm (UV-VIS), mostraron un incremento del rango de absorción de la luz, desplazándolo a longitudes de onda más grandes (esto es, del rango de 350-450 nm a 400-600 nm). Se considera que este comportamiento (limitación óptica) se debe a la absorción no lineal (absorción de dos fotones simultáneamente) y la reflexión del material híbrido [56].

En los últimos párrafos se definieron los materiales híbridos, se ilustraron algunos usos generales de ellos en el área de la óptica y se mostró que, al formar materiales híbridos, las propiedades ópticas se pueden modificar. En este mismo

sentido, se presentará el comportamiento óptico de materiales híbridos con matriz polimérica PVB, puesto que el material híbrido estudiado en este trabajo de tesis está compuesto por una matriz polimérica PVB.

Fu y colaboradores, en el 2015 [57], desarrollaron películas delgadas de polivinil butiral con nanocompuestos de *puntos de carbono* (*carbon dots*, en inglés) (PVB/CDs). Estos son empleados para mejorar la fotoluminiscencia, así como mantener la transparencia del material, es decir, los CDs y el PVB transmiten la luz visible. Pero los CDs absorben en la región del UV en mayor cantidad que el PVB. Así, se muestra una mayor absorción en dicha región en función de la concentración de CDs en el PVB/CD. El uso de estos materiales es para sistemas biocompatibles, celdas fotoelectroquímicas, fotocatálisis heterogénea, entre otros.

En 2016, Li *et al.* [58] fabricaron nanofibras de sulfuro de cadmio recubiertas con polivinil butiral (PVB/CdS). El propósito de hacer el material híbrido fue porque el CdS posee actividad fotocatalítica para degradar el colorante naranja de metileno. Sin embargo, si se incide luz visible sobre el CdS, se observa una reacción de fotocorrosión (es decir, oxidación del material CdS). Esta reacción provoca una disminución en la fotocatálisis del naranja de metileno porque el CdS cambia a óxidos de cadmio o sulfatos y este nuevo compuesto no posee la propiedad de degradar dicho color. Es por ello, para retrasar la fotocorrosión y aumentar la fotocatálisis, se recubre con PVB el CdS formando un material híbrido resistente a la oxidación del material y para reacciones fotocatalíticas.

Sett y Basak, en el 2017 [59], elaboraron nanotubos de óxido de zinc (ZnO) cubiertos con polivinil butiral (ZnO/PVB) para incrementar la llamada fotorespuesta, es decir, la respuesta a la luz UV mediante el cambio en la corriente y, la fotocorriente (producción de corriente eléctrica al incidir luz sobre el material) del ZnO comparada con los nanotubos de ZnO. El cambio en la fotorespuesta entre los nanotubos de ZnO y ZnO/PVB se debe a la modificación de la superficie de estos al recubrirse con PVB, es decir, hay mayor área de superficie para captar la absorción del oxígeno del ambiente, el cual es el



proveedor de electrones para la fotocorriente. Estos resultados son interesantes para diseñar un fotodetector de UV basado en ZnO/PVB, con alta eficiencia y bajo costo.

Durante esta sección, se comentó la utilidad de las propiedades ópticas de los materiales híbridos para fabricar dispositivos como fotocatalizadores, celdas solares, sensores ópticos, entre otros. Además, se observó cómo la matriz polimérica beneficia al material en durabilidad, resistencia mecánica, mayor área superficial, etc., necesaria para fabricar y mejora dichos dispositivos.

En el siguiente capítulo, se describe la síntesis del material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los equipos empleados para realizar las caracterizaciones: morfológica, magnética y óptica del PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# Capítulo 3

## Metodología Experimental

Este capítulo se divide en dos partes. En la primera parte, se describe el proceso de síntesis utilizado para la obtención del material híbrido bajo estudio, el PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la segunda parte, se describen los equipos utilizados para la caracterización morfológica, magnética y óptica del PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los aspectos abordados para cada una de las técnicas de caracterización son: principio físico, funcionamiento y metodología requerida para la preparación de las muestras a ser analizadas.

### 3.1 Síntesis del material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El proceso de síntesis utilizado para la obtención del material híbrido se desarrolló en dos etapas. En la primera etapa, se obtiene un material híbrido precursor (PVB-Fe<sup>2+</sup>) y, en la segunda etapa, se realiza la síntesis *in situ* de las nanopartículas de óxido de hierro en la matriz polimérica. A continuación, se describen los detalles de las dos etapas antes mencionadas.

Se sintetizaron *in situ* nanopartículas de óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en una matriz polimérica de PVB, a partir de un material híbrido precursor a base de cloruro de hierro II tetrahidratado (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O). Este material híbrido precursor fue obtenido en forma de película con un espesor aproximadamente entre 10 µm y 60 µm, el cual fue tratado termoquímicamente en un medio alcalino; esto con la finalidad de sintetizar nanopartículas a partir de los iones de Fe<sup>+2</sup>. Se

emplearon tres concentraciones diferentes de sal precursora: 40%, 50% y 60% en peso. Tomando en cuenta que, la cantidad de sal precursora define la cantidad de hierro en la película obtenida, se estimó que las películas híbridas magnéticas sintetizadas tienen las siguientes concentraciones nominales de hierro (Fe): 11%, 14% y 17%, respectivamente. En estas muestras, además de tener concentraciones de Fe diferentes, también se varió el espesor de las películas sintetizadas, entre 10  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$  (ver Figura 3.1). De esta manera, se evaluó el efecto en las propiedades ópticas debido al porcentaje de nanopartículas magnéticas, y también debido al espesor, para cada una de las muestras estudiadas.

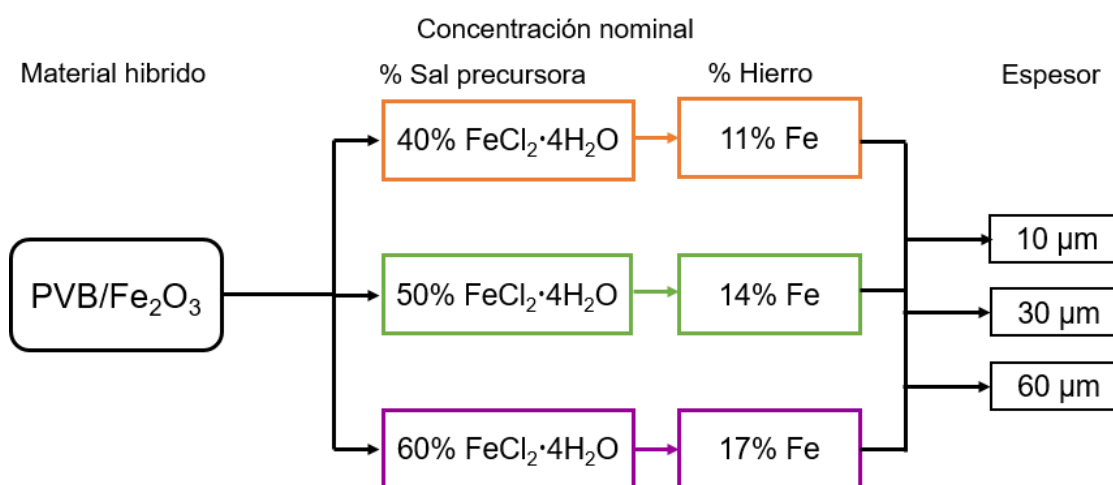


Figura 3.1 Diagrama de material híbrido que muestra las diferentes concentraciones nominales de sal precursora empleadas y por consiguiente de hierro, así como los espesores utilizados.

El proceso de síntesis utilizado para obtener el material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está basado en el trabajo de tesis de maestría del Dr. Jesús Gabino Puente Córdoba, dirigido por el Dr. Martín Edgar Reyes Melo [5].

Como se mencionó anteriormente, este proceso consta de dos etapas: (1) síntesis del material híbrido precursor y (2) tratamiento termoquímico del material híbrido precursor para la obtención del material híbrido magnético. En la Figura

3.2 se ilustra este proceso, el cual será descrito a detalle más adelante.

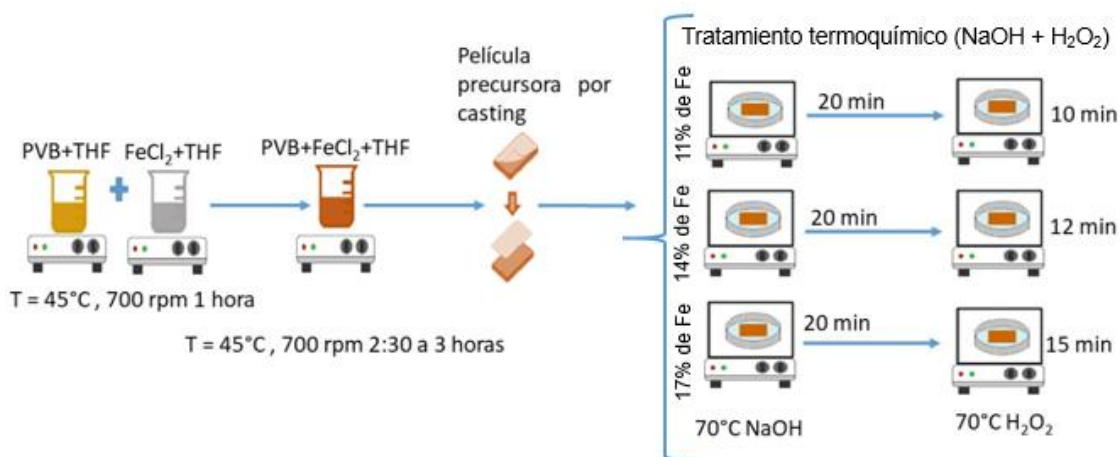


Figura 3.2 Proceso de síntesis de las películas híbridas magnéticas.

Los reactivos químicos que se utilizaron para la obtención del material híbrido  $\text{PVB}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  fueron los siguientes:

- Polímero: polivinil butiral, PVB S-Lec (suministrado por Sekisui Chemical CO., LTD.). Peso molecular promedio de 53,000 gr/mol.
- Sal precursora: cloruro de hierro (II) tetrahidratado,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Fisher Co.).
- Solvente: tetrahidrofurano, THF (Fisher Co.).
- Tratamiento termoquímico, solución alcalina (reactivo 1): hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$  (Fermont).
- Tratamiento termoquímico (reactivo 2): peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Zuum R.G.), con 3% volumen.

Todos los materiales o reactivos fueron utilizados tal y como los suministraron los proveedores. El PVB se encuentra en forma de polvo, así como la sal precursora  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (la cual, de aquí en adelante para este manuscrito, se referirá como  $\text{FeCl}_2$ ), por lo que es necesario el empleo de un solvente afín a ambas partes, el PVB y el  $\text{FeCl}_2$  para elaborar las películas delgadas.

Así, para la síntesis de las películas híbridas precursoras PVB-Fe<sup>2+</sup>, se mezcla PVB/THF con una relación de 8/92 en peso, a 45 °C y 700 rpm, durante una hora. Al mismo tiempo, se mezcla FeCl<sub>2</sub>/THF con una relación de 10/90 en peso, a 45°C y 700 rpm, también durante una hora. Al término de este periodo, se adiciona la solución FeCl<sub>2</sub>/THF a la solución PVB/THF y se mezcla por 3 horas a las mismas condiciones de temperatura y velocidad de agitación (45°C y 700 rpm, respectivamente). La solución resultante, PVB-FeCl<sub>2</sub>, se deposita sobre cintas de teflón, a fin de obtener películas delgadas mediante la técnica “casting” (Figura 3.3). El solvente (THF) disminuye su concentración en las películas por convección natural a temperatura ambiente durante 24 horas. Las películas resultantes constituyen el material híbrido precursor.

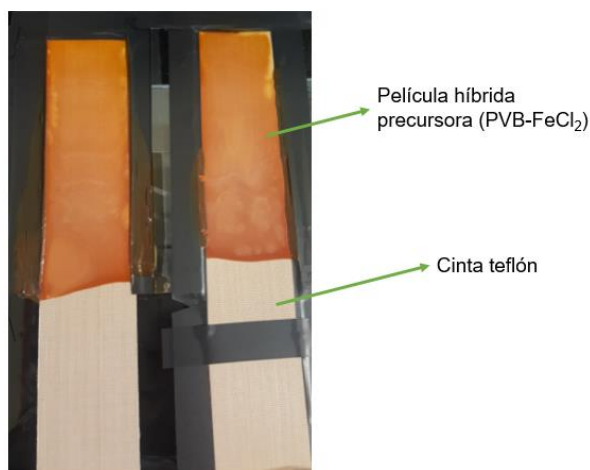


Figura 3.3 Películas híbridas precursoras, depositadas sobre cinta de teflón, 60 µm de espesor aproximadamente.

El proceso descrito en el párrafo anterior corresponde a la muestra con una concentración nominal en peso estimado de 11% de Fe en la película híbrida. Para obtener las películas con 14% y 17% en peso de hierro, se emplean las relaciones PVB/THF y FeCl<sub>2</sub>/THF definidas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Relación de concentración nominal, PVB/THF y  $\text{FeCl}_2/\text{THF}$  para modificar el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del material híbrido PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Concentración nominal de Fe en peso (%)	Contenido de sal precursora (%)	Relación $\text{FeCl}_2/\text{THF}$	Relación PVB/THF
11	40	10/90	8/92
14	50	88/12	8/92
17	60	10/90	8/92

Para la obtención de las películas con diferentes espesores, se realizó un proceso de casting en “multicapas”, como se describe a continuación:

- 1) Se vierte una cantidad (aproximadamente 2 ml) de mezcla resultante PVB- $\text{Fe}^{2+}$  sobre cinta de teflón. Ésta es la primera capa. El solvente comienza a separarse por convección natural, obteniendo un espesor aproximado de 10  $\mu\text{m}$ .
- 2) Al transcurrir un tiempo (aproximadamente 60 segundos), lo que equivale a que la primera capa esté “seca” al tacto, se vacía nuevamente la misma cantidad de mezcla PVB- $\text{Fe}^{2+}$  sobre esta capa seca. El resultado es una segunda capa de PVB- $\text{Fe}^{2+}$ . Si el proceso se detiene en ese paso, el espesor obtenido es aproximadamente de 20  $\mu\text{m}$ .
- 3) Para obtener un espesor más grueso, una nueva adición de mezcla es necesaria, para lo cual deberá repetirse el paso 2. Si la superficie es uniforme y la cantidad de mezcla vaciada es de 2 ml, cada capa tendrá aproximadamente un espesor de 10  $\mu\text{m}$ .

Una vez obtenido el material híbrido precursor con el porcentaje de sal precursora y el espesor deseado, se procede a la segunda etapa que consiste en la síntesis *in situ* de las nanopartículas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Primero, se prepara una solución de hidróxido de sodio al 6.7 M y se coloca en un recipiente de vidrio a 70 °C. Posteriormente, se sumergen las películas híbridas precursoras en esta solución a 70 °C por 20 minutos. Durante este periodo se observa un cambio de

coloración en las películas, de amarillo a café oscuro (Figura 3.4 (a)). Después, sobre el mismo recipiente, se adiciona 40 ml de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). En este paso deben dejarse sumergidas por 12 minutos las películas más delgadas ( $10\ \mu m$ ), y hasta 30 minutos las más gruesas ( $60\ \mu m$ ). El cambio de coloración en este paso fue de café oscuro a rojo cobrizo (Figura 3.4 (b)). Los cambios de coloración observados son indicadores cualitativos de la síntesis de óxido de hierro [5, 11]. Después del tratamiento termoquímico (y los evidentes cambios de coloración), las películas se lavan con agua desionizada para eliminar residuos de solventes e impurezas. Finalmente, el exceso de agua se elimina por convección natural colocando la película de material híbrido sobre un recipiente limpio a  $70^\circ C$  hasta que no se observe agua en la película.

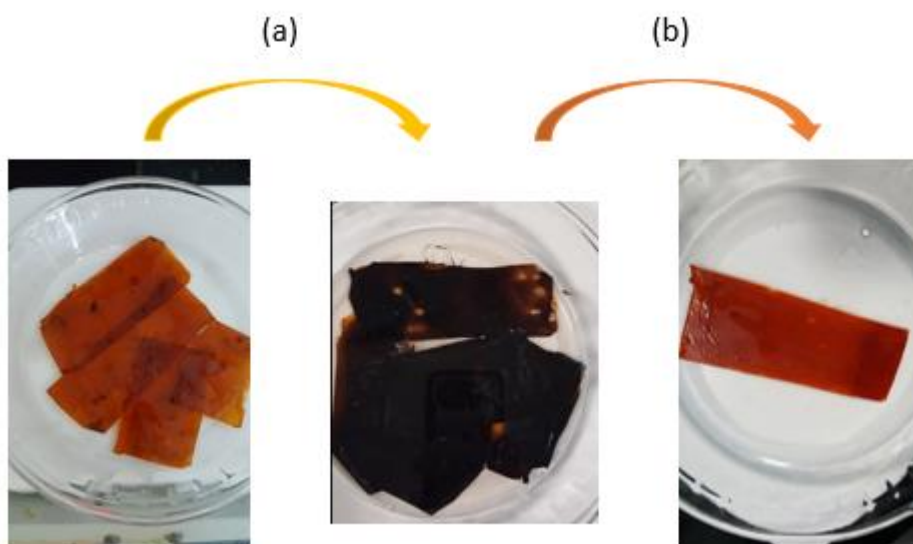


Figura 3.4 Cambio de color en la síntesis de nanopartículas de  $Fe_2O_3$ : (a) de amarillo a café oscuro; (b) de café oscuro a rojo cobrizo.

Adicionalmente, se manufacturaron películas de PVB “puro”, es decir, sin sal precursora o nanopartículas. Esto con la finalidad de realizar una comparación entre el material híbrido y la matriz polimérica “pura”. Para la realización de estas películas, una solución de PVB/THF con una relación de 8/92

en peso se mezcló mediante agitación durante una hora a 700 rpm y 45°C. Las películas fueron obtenidas también por la técnica de casting. En estas películas, igualmente el espesor obtenido fue variable, utilizando para su obtención la técnica de casting “multicapas”.

En este trabajo de tesis, y para distinguir las diferentes muestras, se empleará la nomenclatura ilustrada en la Figura 3.5; por ejemplo, PVB11Fe\_10 es el material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 11% en peso de hierro dentro de dicho material, sea un 40% de concentración en peso de sal precursora (FeCl<sub>2</sub>), y un espesor de 10 µm.

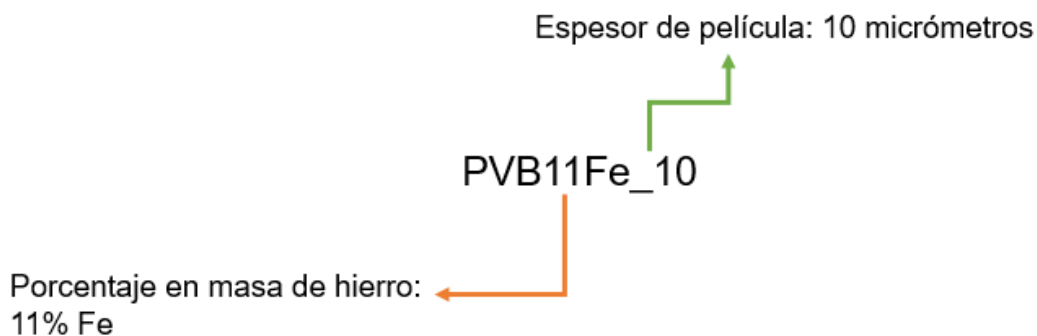


Figura 3.5 Nomenclatura para las diferentes muestras de material híbrido empleado.

La Tabla 3.2 resume las diferentes películas sintetizadas a evaluar y, en la siguiente sección, se describen las técnicas con las que serán evaluadas.



Tabla 3.2 Películas PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizadas.

Material	Concentración nominal de hierro (Fe) (%)	Espesor (μm)	Nomenclatura
PVB	0	10	PVB_10
PVB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11		PVB11Fe_10
	14		PVB14Fe_10
	17		PVB17Fe_10
PVB	0	30	PVB_30
PVB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11		PVB11Fe_30
	14		PVB14Fe_30
	17		PVB17Fe_30
PVB	0	60	PVB_60
PVB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11		PVB11Fe_60
	14		PVB14Fe_60
	17		PVB17Fe_60

## 3.2 Técnicas de caracterización experimental empleadas

Las películas sintetizadas fueron caracterizadas experimentalmente mediante diversas técnicas: microscopía, magnetometría y espectroscopia. La utilidad y aplicación de dichas técnicas se detallan en los siguientes párrafos.

### 3.2.1 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se realiza mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

### **3.2.1.1 Microscopía óptica**

Un microscopio óptico (MO) compuesto emplea luz visible y lentes para magnificar las imágenes de la muestra a observar. Principalmente consta de dos lentes, el objetivo y el ocular. Un haz de luz visible se hace incidir sobre la muestra, de tal manera que se obtiene una transmisión de dicha luz, es decir, el haz de luz atraviesa la muestra. La luz transmitida pasa por el lente objetivo, el cual capta la imagen para dirigirse al lente ocular, quien magnifica la imagen.

El MO utilizado fue un Olympus BX60F5, empleando aumentos de 4x y 10x. Se analizaron las películas de PVB11Fe, PVB14Fe y PVB17Fe con los tres diferentes espesores (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ), para observar posibles aglomeraciones y cambios de morfología (es decir, cambios en superficie, tamaño y forma de partícula) a escalas micrométricas. No se requirió un método de preparación especial para las películas.

### **3.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido**

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) posee un filamento, típicamente de deuterio (llamado fuente), al cual se le induce un voltaje (200 V a 30 kV) para producir un haz de electrones acelerados que se hacen incidir sobre una muestra, realizando un barrido a lo largo de ella. Este haz interactúa con la muestra hasta unas capas atómicas por debajo de la superficie de diversas formas. Por ejemplo, cuando un electrón de este haz interacciona elásticamente (es decir, cambia la dirección de su trayectoria y no su energía) con la nube de electrones de un átomo de la muestra, se dice que se obtienen electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés). Cuando este haz de electrones interacciona inelásticamente, entonces se obtiene un cambio de dirección y energía, y se dice que se obtienen electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés). Otra forma son los rayos X, los cuales son el resultado de la interacción entre el haz de electrones y la estructura del material conductor estudiado. La intensidad de la señal emitida por la fuente es función de la

muestra; ésta puede variar en relación con la topografía de la superficie (rugosidad de la muestra) o la composición. Entonces, para obtener una imagen hay detectores que recolectan la diferencia de voltaje obtenida por dichas interacciones, llamados detector de electrones retrodispersados, secundarios o rayos X. Por ejemplo, cuando se emplea un detector de BSE, se puede construir una imagen de contraste-composición. Si una zona es más brillante en comparación a otra, indica que en la zona con más brillo se encuentran elementos con altos pesos atómicos, en contraste con la zona de baja intensidad, la cual correspondería a elementos con pesos moleculares menores. En cambio, cuando se quieren observar los defectos de forma y morfología se utiliza un detector de SE y, al mismo tiempo, de BSE [60].

La morfología de las películas híbridas fue analizada por medio de esta técnica para identificar una posible diferencia superficial de las caras de las películas híbridas. Al momento de manufacturar la película por la técnica de casting, un lado de la cara de la película híbrida se encuentra en contacto con el aire ambiente, observando opacidad en dicha cara. El otro lado está en contacto con el teflón y se visualiza una superficie de apariencia brillante. Además, se comparará la morfología de las diferentes películas sintetizadas, PVB11Fe, PVB14Fe y PVB17Fe con espesores de 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ . Para su análisis mediante SEM, se tomaron en cuenta ciertas consideraciones debido a la naturaleza del polímero. Primero, para observar la morfología de las muestras mediante SEM, éstas requieren ser conductoras. Sin embargo, las películas a analizar están fabricadas con un polímero (PVB) no conductor. Conociendo ello, la muestra de PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> requería un recubrimiento superficial conductor para observar con mejor resolución la muestra. No obstante, dado que se requiere contemplar la superficie de la película con la menor interferencia posible, ésta no se recubrió a fin de evitar posibles cambios en el material. Por lo tanto, fue necesario utilizar la modalidad de bajo vacío con una potencia de haz pequeña (10 keV) para no dañar las muestras. Todas las muestras fueron colocadas sobre una cinta de grafito y ningún tratamiento fue requerido para la evaluación de las

películas. El SEM empleado es un FEI-Nova NanoSEM 200 con resolución de 10.4 Å.

### ***3.2.1.3 Microscopía electrónica de transmisión***

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) consiste en un cañón que produce un haz de electrones (fuente iluminadora), los cuales se aceleran para hacerlos incidir sobre una muestra de espesor muy delgado (menor a 60 nm). La estructura interna del material provoca que una parte de la fuente sea transmitida y la otra absorbida y/o reflejada. Con la transmisión de electrones se genera un contraste para observar la estructura interna de la muestra. Debido a ello, se pueden construir imágenes de la estructura de la muestra a muy alta resolución, a escala nanométrica. En un material híbrido, además de analizar su estructura y defectos puntuales (como átomos sustitucionales, átomos intersticiales y vacancias) se puede analizar las nanopartículas, observando su distribución, tamaño, cuantificación y red cristalina [60].

En este trabajo se analizaron tres muestras: PVB11Fe\_30, PVB14Fe\_30 y PVB17Fe\_30. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión Titan FEI 80, en la modalidad de alta resolución (HRTEM), para observar la distribución espacial de las nanopartículas en la matriz, su tamaño y forma. Para su análisis, todas las muestras fueron pulverizadas y depositadas en agua desionizada. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un proceso de sonicación (ultrasonido), obteniendo así una suspensión que constituye la muestra a analizar, de la cual se toma una alícuota para ser depositada en una rejilla de cobre.

### **3.2.2 Caracterización magnética**

El magnetómetro utilizado, MPS SQUID VSM (Magnetometría de Muestra Vibrante), de Quantum Design, opera en un intervalo de campo magnético de -

70 kOe a 70 kOe, y de temperatura de 1.8 K a 400 K (-271.35 °C a 27 °C). Dentro del campo magnético uniforme  $H$ , generado por sus electroimanes, se coloca la muestra a analizar. Dicha muestra es sometida a vibración a una frecuencia constante, generando así una fuerza electromagnética (FEM), la cual es medida experimentalmente por el equipo. La ley de Faraday es el principio físico utilizado por este equipo, el cual relaciona la razón de cambio del flujo magnético a través de una bobina, con la magnitud de la FEM en la bobina. De esta forma, evalúa el cambio en la FEM producida, que es proporcional al cambio del campo magnético. En otras palabras, mide el cambio de la inducción magnética entre una región del espacio con muestra, y otra sin muestra, permitiendo el cálculo del momento magnético (cantidad que representa la fuerza magnética y orientación de un imán o un objeto que produce un campo magnético) [60].

Este equipo se empleó para corroborar que las películas de PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenten el fenómeno de superparamagnetismo a temperatura ambiente, y que es debido a las nanopartículas. Para ello, se mide la magnetización en función del campo magnético aplicado a la muestra, a temperatura constante. Como se mencionó anteriormente, este trabajo es la continuación de estudios anteriores, por lo cual resulta de vital importancia que las películas sintetizadas tengan las mismas propiedades electromagnéticas respecto a sus predecesoras, ya que el estudio de las propiedades ópticas se pretendió realizar bajo las mismas condiciones de trabajos previos y aprovechar el estudio del material en aplicaciones tanto ópticas como magnéticas. De la misma forma, se realizó la misma prueba (magnetización vs campo magnético), pero a 4.5 K.

Además de las pruebas antes mencionadas, se realizan pruebas de ZFC (enfriamiento en campo magnético cero) y FC (enfriamiento con campo magnético aplicado), es decir, mide el cambio en la magnetización en función de la temperatura a un campo magnético constante (100 Oe), para estudiar su comportamiento (superparamagnético). Cabe recordar que las posibles aplicaciones de la película se centrarán en el aprovechamiento de sus propiedades electro-magneto-ópticas. Las muestras estudiadas tuvieron un peso

de 1.2 a 1.54 g de material híbrido.

### **3.2.3 Caracterización estructural por espectroscopia infrarroja**

La caracterización mediante espectroscopia por infrarrojo se empleó para observar las vibraciones características de los principales grupos químicos funcionales y moléculas características del PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Su principio se basa en la interacción de una luz infrarroja (longitud de onda de 700 a 100000 nm) con la muestra a analizar. Esto es, una luz infrarroja (luz IR) a cierta frecuencia se hace incidir sobre la muestra; ésta puede ser absorbida por una molécula si la frecuencia a la cual la molécula está vibrando es igual a la frecuencia de la luz IR incidente. En un sentido amplio, esta luz IR puede provocar que los enlaces se estiren y doblen, *i. e.* que las moléculas vibren. Si la luz no se absorbe, ésta puede ser transmitida o reflejada.

Un equipo de espectroscopia IR consta principalmente de una fuente de radiación, un elemento que permita aislar la luz IR en regiones espectrales definidas (interferómetro), un sistema de lentes, un portador de muestra, un detector, un amplificador y un digitalizador de señales. Las fuentes de radiación son las que proveen la luz IR. Las más utilizadas son las térmicas (sólido inerte calentado eléctricamente) proporcionando una luz continua, en contraste con las fuentes láser que suministran longitudes de onda muy concretas. El interferómetro permite una modulación (control) de la luz dependiente de la longitud de onda, los espectrómetros IR de transformadas de Fourier presentan este caso. Al obtener luz modulada, lo siguiente es transmitir la luz IR desde la fuente al detector con la mínima pérdida, para ello se utilizan los sistemas de lentes. Para tal efecto, se utilizan espejos de vidrio con recubrimiento de oro o aluminio porque no absorben la luz IR; en cambio, los espejos de vidrio o cuarzo sí la absorben. Esta señal se manda a un detector que convierte la señal óptica en una señal eléctrica fácil de medir, por ejemplo, voltaje [60,61].

El FT-IR Nicolet 6750 es un espectrómetro de infrarrojo por transformada

de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés). Este dispositivo fue utilizado en este trabajo, y se utilizó en modo transmitancia en un intervalo de número de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Con el estudio realizado se identificaron los diferentes modos de vibración asociados a las posibles interacciones químicas (enlaces iónicos, covalentes, metálicos) o interacciones físicas (puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals) entre grupos funcionales de la macromolécula PVB y/o las nanopartículas formadas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El análisis fue realizado considerando muestras en forma de película delgada, considerando los diferentes espesores de las películas híbridas (10-60  $\mu\text{m}$ ) y las diferentes concentraciones nominales de hierro dentro del material híbrido (PVB11Fe, PVB14Fe, PVB17Fe).

### **3.2.4 Caracterización óptica**

Para la caracterización óptica del material se emplearán dos equipos, espectrómetro UV-VIS y elipsómetro, los cuales serán mencionados en los siguientes párrafos, al tiempo que se describirá el objetivo de cada uno de ellos dentro de este proceso de caracterización.

#### ***3.2.4.1 Espectroscopia UV-VIS***

Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica de caracterización que mide transiciones electrónicas desde el estado basal al estado excitado. De manera análoga que en FTIR, una luz se hace incidir sobre el material (ver cap. 2.2 para mayor detalle). La molécula absorbe la energía de la luz (fotón) a una frecuencia específica, resultando una transición (un cambio) de un estado de menor energía (estado basal) a un estado de mayor energía (estado excitado). Ésta es la principal diferencia entre el FTIR y el UV-Vis; el primero al absorber la energía de la luz (fotones) resulta en una vibración de moléculas (se estiran o doblan sus enlaces) y, en cambio, en el segundo la absorción de la energía de la luz es de una magnitud suficiente para excitar a los electrones de la molécula manifestándose transiciones electrónicas. En este

espectro se emplea la luz en los rangos visibles y adyacentes (el UV cercano y el IR cercano), es decir de 200 a 1000 nm.

El funcionamiento del espectrómetro de UV-VIS es similar al del FTIR. Hay una fuente de luz (generalmente una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles y/o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un monocromador, espejos, portador de muestra, portador de muestra de referencia y fotodetector. La fuente de luz proporciona todas las frecuencias de la luz UV o VIS. Esta luz pasa a través de un monocromador que utiliza una rejilla de dispersión o un prisma para dispersar dicha luz en un amplio espectro y seleccionar la longitud de onda deseada para el análisis. La luz seleccionada se divide en dos haces, el primer haz pasa por un espejo y lo dirige hacia la muestra a analizar; el segundo haz, de la misma manera, pasa por un espejo que lo dirige hacia la muestra de referencia. Finalmente, las intensidades de la luz después de atravesar la muestra a analizar y la de referencia son detectadas por un fotodetector, el cual es el responsable de convertir la señal óptica en una señal eléctrica (voltaje). Entonces, al medir la absorción de una muestra, la ley de Beer-Lambert (Ecuación (14), Capítulo 2) es empleada relacionando la intensidad de la luz transmitida por la muestra y por la referencia [60-61]. Existe un componente del espectrómetro UV-VIS que se utiliza cuando se tienen muestras sólidas y con una concentración específica tal que el equipo UV-VIS no pueda medir su absorción. Esto es importante, ya que cuando, al realizar una medición de absorción o transmisión se obtiene una línea horizontal, entonces, se emplea una esfera de integración. Ésta puede medir la reflexión difusa. Para entender el concepto anterior, en lo que sigue se define primero la reflexión especular. Cuando un haz de luz con un cierto ángulo y dirección incide sobre un material, si la luz que refleja tiene el mismo ángulo, pero dirección opuesta que la luz incidente, se llama reflexión especular. En cambio, cuando la luz es reflejada en muchas direcciones (se dispersa), se llama reflexión difusa. La suma de ambas (especular y difusa) es denominada reflexión total. Sin embargo, la geometría de la esfera de integración ayuda a medir la reflexión difusa y no la especular. De



manera semejante al UV-VIS sin aditamentos, la absorción de la luz se mide con la diferencia entre la luz incidente (la proveniente de la muestra de referencia) menos la luz transmitida (la resultante de la muestra a analizar) [60].

En este trabajo de tesis se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35 de Perkin Elmer, el cual permitió determinar el espectro de absorción de energía electromagnética (UV -luz visible-IR cercano) en el intervalo de 200 a 1000 nm, empleando la esfera de integración en modo difusa. Además, el mismo espectrómetro fue utilizado para determinar la banda óptica prohibida, coeficiente de extinción y el índice de refracción. Las muestras se analizaron en forma de película, considerando los tres contenidos máxicos de hierro dentro del material híbrido y los tres espesores (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ): PVB, PVB11Fe, PVB14Fe y PVB17Fe.

### **3.2.3.3 Elipsometría**

La elipsometría (reflexión elipsométrica) mide los cambios de la polarización de la luz al reflejarse o transmitirse en un material. Estos están determinados por dos ángulos ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ). Antes de continuar, se explicará brevemente el fenómeno de polarización de la luz elípticamente. La luz, como vector, que denominamos para este caso vector  $\mathbf{F}$  puede tener una dirección aleatoria a lo largo del medio de propagación  $z$ . Sin embargo, cuando la luz se polariza, empleando como herramienta un polarizador, ésta presenta solo una dirección de propagación a lo largo del eje  $z$ , ver Figura 3.6 (a). A su vez, el vector  $\mathbf{F}$  puede descomponerse en dos vectores ortogonales  $\mathbf{F}_x$  y  $\mathbf{F}_y$ . Cuando la luz está polarizada, estos dos vectores son ortogonales a la dirección de propagación  $z$  (Figura 3.6 (b)) [62, 63].

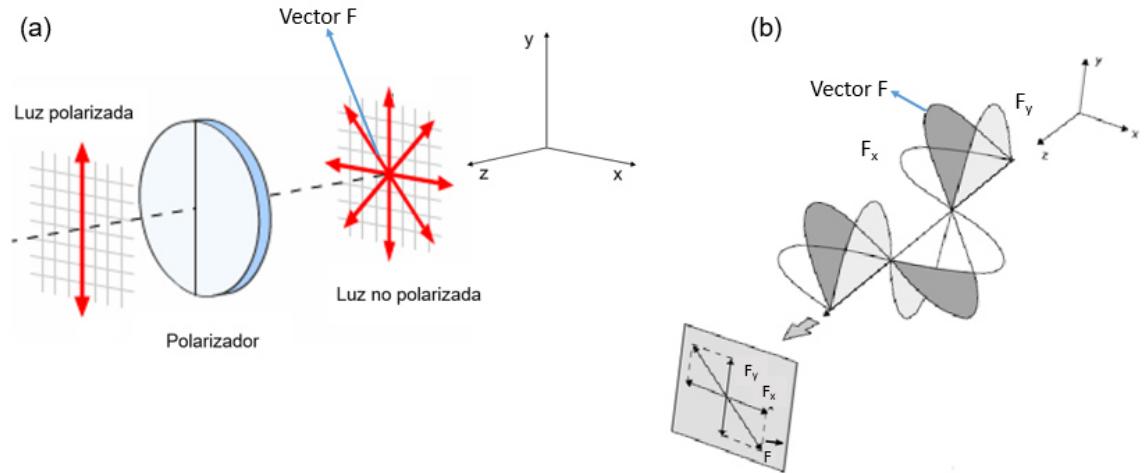


Figura 3.6 (a) Luz no polarizada y polarizada, (b) componentes del vector  $\mathbf{F}$  ( $F_x, F_y$ ) al polarizar la luz [63].

Cuando la luz está polarizada elípticamente, implica que las componentes  $F_x$  y  $F_y$  están desfasadas (ángulo  $\pi/2$ ) como se observa en la Figura 3.7 (a). Una vez definidos estos términos, se explica lo referente a los ángulos  $\Psi$  y  $\Delta$ . Cuando la luz se incide ( $i$ ) sobre una superficie, ésta se refleja ( $r$ ). En este proceso, se incluye un plano de incidencia (POI) que incluye la luz incidente y la normal de la superficie  $N$ . Cada luz polarizada está dividida en dos vectores:  $E_s$  (perpendicular al plano de incidencia) y  $E_p$  (paralela al plano de incidencia). Éstos, al entrar al plano de incidencia y ser reflejados, cambian su fase y amplitud, las cuales son dependientes de las propiedades ópticas de la superficie (Figura 3.7 (b)). Así, un elipsómetro permite cuantificar la diferencia de fase entre  $E_p$  y  $E_s$ ,  $\Delta$ , y el cambio en la relación de sus amplitudes dada por  $\tan \Psi$  [62]. Dichos parámetros ( $\Delta, \Psi$ ) se emplean mediante relaciones matemáticas para obtener las constantes ópticas.

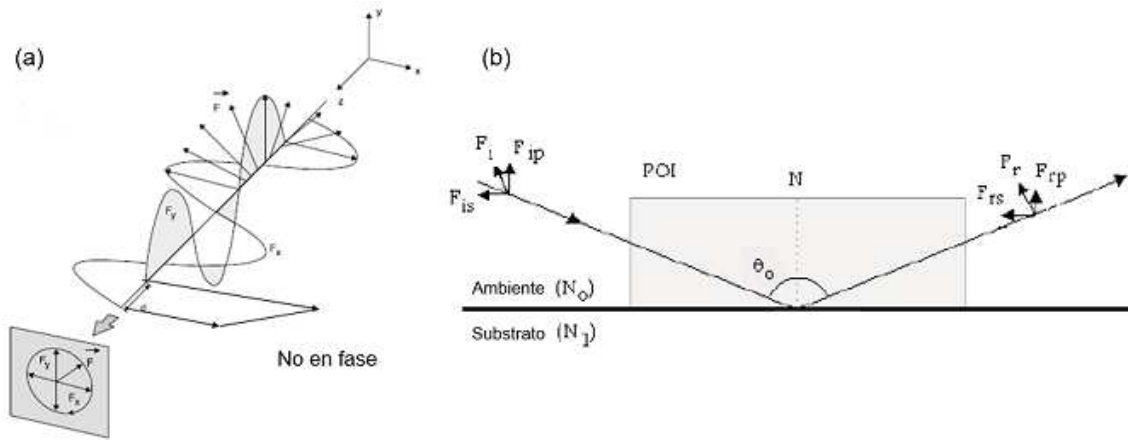


Figura 3.7 (a) Luz polarizada elípticamente, (b) proceso de reflexión de la luz polarizada sobre una superficie [62].

La Figura 3.8 ilustra el esquema de un elipsómetro. El equipo consta principalmente de una fuente de luz, la cual no está polarizada, y un monocromador (para obtener la luz a una longitud de onda definida). Posteriormente, esta luz pasa por un polarizador para obtener luz polarizada y un compensador, el cual es el responsable de convertir la luz polarizada a luz polarizada elípticamente. Esta luz incide sobre la muestra reflejándose y mostrando un cambio de fase y amplitud. Después, la señal es obtenida por un analizador y detectada por un fotodetector. Así se miden la diferencia de fase  $\Delta$ , y el cambio en la relación de sus amplitudes  $\tan \Psi$ . Finalmente, los resultados son tratados empleando un programa que contiene modelos prediseñados de las propiedades ópticas de los materiales, los cuales se comparan con los resultados obtenidos para encontrar un modelo que corresponda a estos [62].

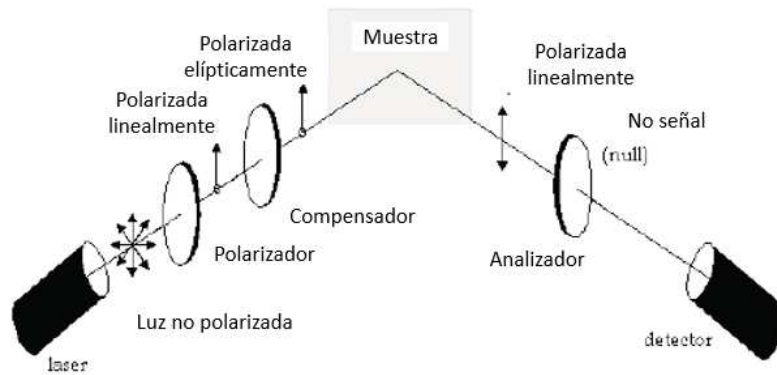


Figura 3.8 Esquema de una elipsómetro [62].

La elipsometría es una técnica altamente sensible para películas finas, de apenas algunos cuantos angstroms ( $\text{\AA}$ ), hasta escalas micrométricas de espesor. Los resultados obtenidos pueden ser: espesor de la película, constantes ópticas (coeficiente de extinción, índice de refracción), banda óptica prohibida, anisotropía. El rango de longitud de onda que se emplea comprende la región del UV-VIS-IR cercano [62, 63].

El equipo empleado para la caracterización es un elipsómetro Horiba, Jobin Yvon UVISSEL HR 320 con ángulo de incidencia variable de  $70^\circ$ , en un rango de longitud de onda de 200 a 700 nm. Las muestras analizadas se montaron sobre un portaobjetos, considerando las diferentes concentraciones nominales de hierro (PVB11Fe, PVB14Fe, PVB17Fe), además del PVB puro.

Para finalizar este capítulo, la Tabla 3.3 resume las técnicas empleadas en este trabajo de tesis, asociándolas respectivamente a las películas que fueron analizadas con dichas técnicas, considerando la nomenclatura de la Tabla 3.2.

Tabla 3.3 Resumen de las técnicas de caracterización utilizadas en las películas PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Material	Concentración nominal de hierro (%peso)	Espesor de la película (μm)	MO	SEM	TEM	VSM	FTIR	UV-VIS
PVB	0	10					•	•
PVB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11		•				•	•
	14		•				•	•
	17		•				•	•
PVB	0	30					•	•
PVB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11		•	•	•	•	•	•
	14		•	•	•	•	•	•
	17		•	•	•	•	•	•
PVB	0	60					•	•
PVB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11		•	•			•	•
	14		•	•			•	•
	17		•	•			•	•

En el siguiente capítulo, se expondrán los resultados obtenidos para cada caracterización observando y corroborando resultados esperados.

# Capítulo 4

## Resultados y discusión de resultados

En este capítulo se describen y discuten los resultados obtenidos de las caracterizaciones morfológica, magnética y óptica de la película híbrida PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparando las diferentes concentraciones nominales de hierro (11%, 14% y 17%) y sus espesores (10 µm, 30 µm y 60 µm):

- 1) Se discute la caracterización morfológica, la cual incluye MO, SEM y TEM.
- 2) Se realiza y analiza la caracterización magnética.
- 3) Se describen los resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja.
- 4) Se presentan y discuten los resultados obtenidos a partir de la caracterización óptica, es decir, espectroscopia UV-VIS y elipsometría.

### 4.1 Resultados y análisis de microscopía

En la presente sección se reporta y discute la caracterización morfológica de las películas híbridas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Primero, se aborda el estudio de la morfología superficial usando un MO. Segundo, dados los resultados del MO, el SEM fue utilizado. Por último, el TEM se emplea para corroborar la morfología, el tamaño y la distribución de las nanopartículas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la matriz polimérica PVB, comparándolas con las reportadas en trabajos previos [5, 16].

#### 4.1.1 Microscopio óptico

Existen dos propósitos principales por los cuales fue elaborada la caracterización por microscopio óptico (MO). El primero de ellos se relaciona con la diferencia de brillo (la cual se relaciona con la reflexión de la luz incidente) que las películas híbridas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron entre las dos superficies. Es decir, la superficie que fue producida mediante convección natural durante el proceso de casting (lado “aire”) y la superficie en contacto con la cinta “teflón” durante el mismo proceso (lado “teflón”) (ver Figura 4.1). El segundo propósito fue interpretar el comportamiento del índice de refracción y el coeficiente de extinción para cada muestra. Puesto que, si se dispersa la luz, la transmisión, la absorción y/o la reflexión son afectadas proveyendo diferentes resultados a los esperados y, como se ha comentado en el capítulo 2, el índice de refracción y el coeficiente de extinción dependen de dichos resultados [64]. La Figura 4.1 muestra, a manera de ejemplo, la morfología de las dos superficies de una muestra de película híbrida PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con espesor de 10 µm y con una concentración nominal de hierro de 11% de Fe. En las siguientes subsecciones se compara la morfología de las dos superficies correspondientes para cada muestra, se analizan las muestras correspondientes a los tres espesores (10 µm, 30 µm y 60 µm) y las tres concentraciones nominales de Fe.

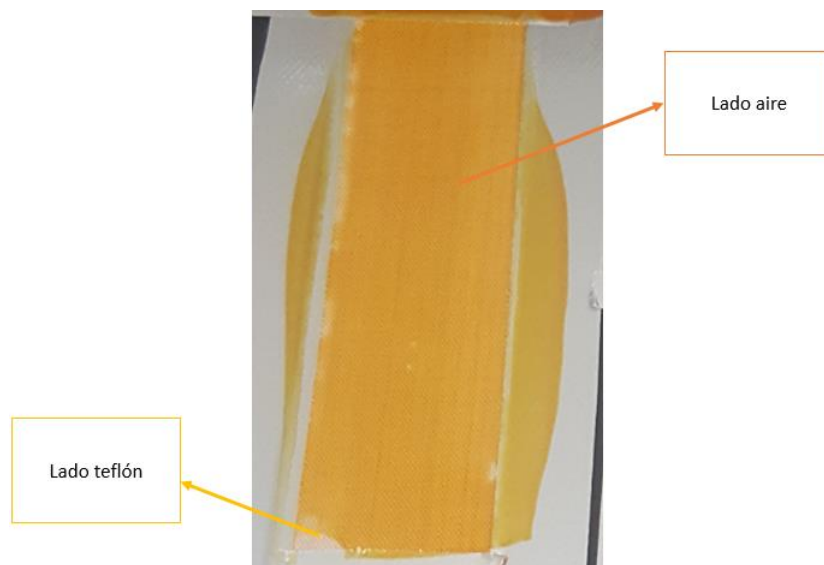


Figura 4.1 Lado “aire” y lado “teflón” de la película híbrida PVB11Fe\_10 (resolución 5312 × 2988 ppp).

#### ***4.1.1.1 Relativos a las películas híbridas con 10 $\mu\text{m}$ de espesor***

La Figura 4.2 se muestran los resultados obtenidos para las películas híbridas con las tres concentraciones nominales de Fe pero todas con un espesor de 10  $\mu\text{m}$ . La muestra PVB11Fe\_10 lado “aire”, Figura 4.2 (a), exhibe zonas con superficies lisas y otras con aglomerados (acumulación de nanopartículas en un mismo lugar). En esta superficie, los aglomerados se encuentran envueltos por la matriz polimérica y no sobre la superficie. En cambio, en el lado “teflón”, Figura 4.2 (b), se observa una superficie que se asemeja a “un pavimento de asfalto u hormigón” el cual es uniforme a lo largo de la película. Esta diferencia de morfología entre las dos superficies comúnmente no es reportada porque se considera que ambas superficies son similares; sin embargo, al visualizar detalladamente se comprobó que existe diferente morfología.



## PVB11Fe\_10

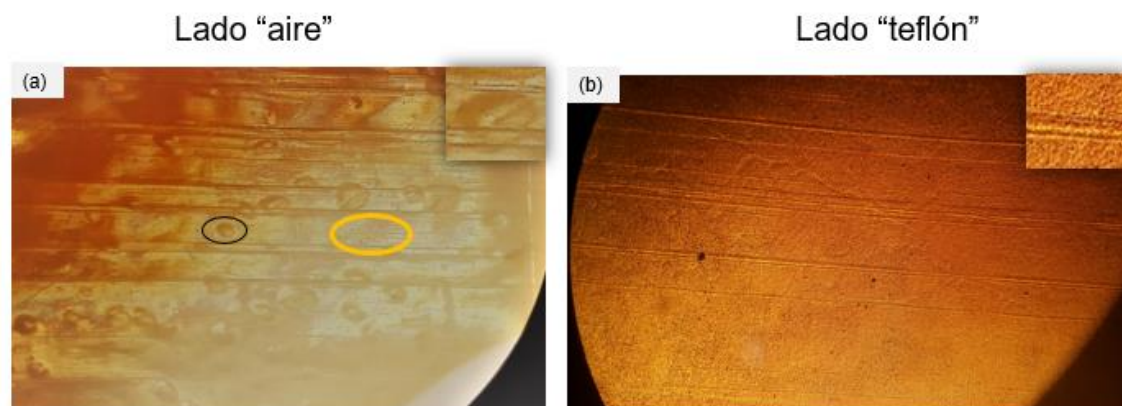


Figura 4.2 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB11Fe\_10: (a) lado "aire", (b) lado "teflón". (Resolución 5312 × 2988 ppp).

Una teoría para interpretar la diferencia de morfología entre los dos lados de PVB11Fe\_10, se basa en el proceso de síntesis de la película precursora. Al depositar la solución de PVB+FeCl<sub>2</sub> sobre la cinta de teflón, debido a una posible falta de buena dispersión de FeCl<sub>2</sub> en el PVB, se producen gradientes de concentración de hierro en la solución debida a la densidad de las muestras. Es decir, la mezcla de PVB/TFHF es menos densa que la de FeCl<sub>2</sub>/THF provocando dicho gradiente de concentración de hierro entre la parte que se encuentra adherida a la cinta de "teflón" (lado "teflón") y la parte que está en contacto con el "aire" (lado "aire") [65,66]. Consecuentemente, al realizar el tratamiento químico térmico se produce una mayor cantidad de nanopartículas en el lado "teflón" (donde hay más FeCl<sub>2</sub>), que en el lado "aire". Entonces, el lado "teflón" tendría mayor cantidad de nanopartículas que recubren toda su superficie; en cambio, en el lado "aire" solo en algunas zonas están presentes los aglomerados. Durante el tratamiento químico-térmico, el crecimiento de las nanopartículas debe ser afectado por la diferencia de concentración de hierro. En el proceso de síntesis de las nanopartículas, la difusión y crecimiento de éstas podrían ser heterogéneos, ya que en la zona con mayor concentración tienden a aglomerarse en una mayor área superficial. En cambio, en el lado "aire", como existe una

menor concentración de hierro, se producen zonas con aglomerados y zonas “lisas”.

Una segunda teoría que explicaría la diferencia en morfología entre los lados de una muestra se asocia a la temperatura. En la parte final del proceso de síntesis de las películas híbridas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se elimina el exceso de agua que tienen las películas mediante convección natural, pero se eleva la temperatura de la película (aproximadamente a 60 °C) con ayuda de una plancha de calentamiento. El lado de la película que está en contacto con la plancha es el denominado lado “teflón”, y se forma una capa uniforme de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La temperatura utilizada es cercana a la *T<sub>g</sub>* del PVB11Fe; bajo estas condiciones el óxido de hierro interacciona con el oxígeno del agua y del ambiente, provocando que las nanopartículas se agrupen formando aglomerados [67].

En lo que respecta a la muestra PVB14Fe\_10 lado “aire” (Fig. 4.3 (a)), se visualizan “puntos” sobre la superficie, los cuales se considera que son aglomerados de tamaño micrométrico porque no son perceptibles de manera clara en el MO y tiene una morfología con apariencia a una “tabla de madera”. Al examinar la muestra en su lado “teflón” (Figura 4.3 (b)), la superficie se observa sin los pequeños puntos identificados previamente, pero con una apariencia de “líneas o arrugas”. Las diferencias de morfologías entre los dos lados de la película PVB14Fe\_10 se pueden justificar de manera similar a lo establecido para la película PVB11Fe\_10. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que, al incrementar la cantidad de nanopartículas en el material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la aglomeración de nanopartículas es más predominante.

## PVB14Fe\_10

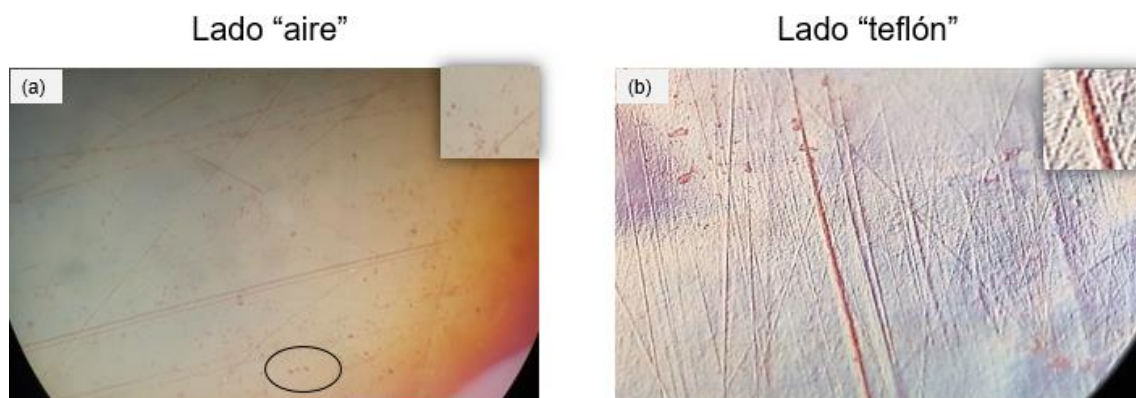


Figura 4.3 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB14Fe\_10: (a) lado "aire", (b) lado "teflón". (Resolución 5312 × 2988 ppp).

La Figura 4.4 (a) ilustra el lado "aire" de la muestra PVB17Fe\_10 que manifiesta un comportamiento similar al PVB14Fe\_10 lado "aire", puesto que tiene apariencia de aglomerados de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a lo largo de la superficie, pero en este caso se identifican con mayor facilidad, de hecho, se logró identificar un aglomerado "grande" en comparación a los otros aglomerados de la misma película o del PVB14Fe. En lo que respecta al lado "teflón" (Figura 4.4 (b)), se identificó una morfología de tipo "tabla de madera", pero mejor definida a la que se identificó en la muestra PVB14Fe. Este resultado es esperado, porque al incrementar la concentración de sal precursora, se espera un incremento en la cantidad de nanopartículas, provocando un aumento en su posible aglomeración [64, 70]. De lo anterior se puede establecer que, el lado "teflón" posee una mayor cantidad de nanopartículas. Por tal motivo a simple vista, el lado "teflón" resulta opaco en comparación al lado "aire", porque el lado opaco posee mayor cantidad de nanopartículas y, de acuerdo con las propiedades ópticas reportadas para materiales con óxidos y resinas poliméricas, al incrementar el contenido de óxidos, aumenta la opacidad [65, 66].

## PVB17Fe\_10

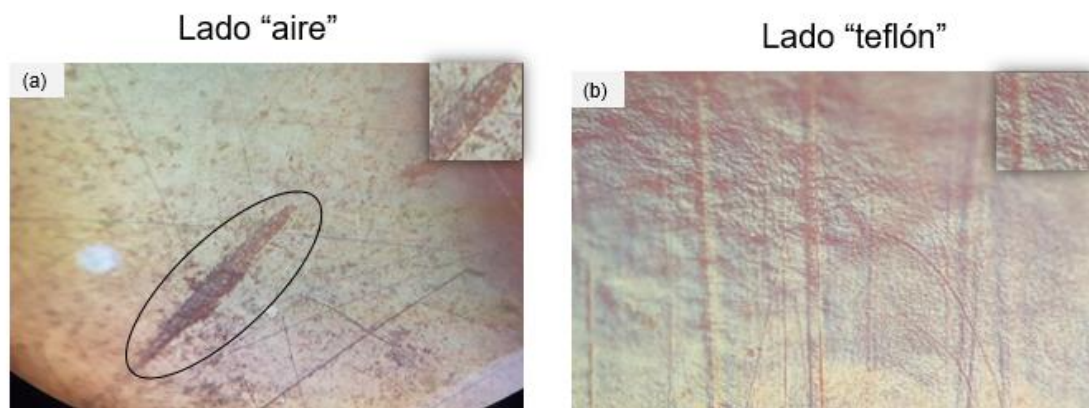


Figura 4.4 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB17Fe\_10: (a) lado "aire", (b) lado "teflón". (Resolución  $5312 \times 2988$  ppp).

Continuando con el análisis de las tres muestras anteriores, al comparar el mismo lado (lado "aire" o lado "teflón") pero con diferente concentración de sal precursora se identifica que los aglomerados a lo largo de la superficie aumentan, son más notorios y fáciles de identificar al incrementar el contenido de sal precursora utilizada, ver Figura 4.5. Las hipótesis mencionadas en los párrafos anteriores fueron establecidas basándose en la observación, comparación y búsqueda de referencias bibliográficas relacionadas con el tema.

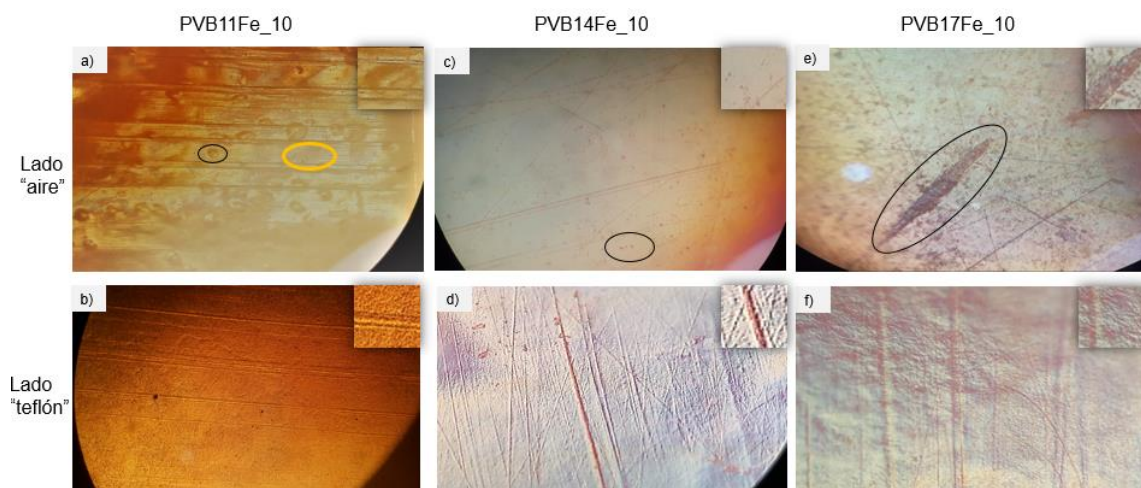


Figura 4.5 Imágenes del microscopio óptico para las películas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con espesor de 10  $\mu\text{m}$ . Parte superior, lado “aire”: (a) PVB11Fe\_10, (c) PVB14Fe\_10, (e) PVB17Fe\_10. Parte inferior, lado “teflón”: (b) PVB11Fe\_10, (d) PVB14Fe\_10, (f) PVB17Fe\_10. (Resolución 5312  $\times$  2988 ppp).

#### **4.1.1.2 Relativos a las películas híbridas con 30 $\mu\text{m}$ de espesor**

La Figura 4.6 muestra los resultados obtenidos para la película híbrida PVB11Fe\_30. En el lado “aire”, Figura 4.6 (a), se identifica una superficie con apariencia de relieves. Para el lado “teflón”, Figura 4.6 (b), la apariencia en forma de relieves es más evidente. Los relieves antes mencionados se asemejan a la imagen de una superficie de “tierra seca”, que presumiblemente corresponden a aglomerados de nanopartículas. La diferencia de morfología observada puede estar asociada a la diferencia de densidades entre el PVB/solución y el  $\text{FeCl}_2$ /solución. Cabe destacar que la morfología de “tierra seca” se piensa que se forma con nanopartículas aglomeradas que se “acomodan” de esa manera en particular [71]. Dado el método de casting “multicapa” utilizado para estas muestras, al depositar una segunda capa de mezcla PVB+ $\text{FeCl}_2$ , el espesor obtenido por dicha capa es menor en comparación al primero, ya que, según trabajos de investigación similares a este, al aumentar la cantidad de capas a recubrir, y pensando conservar el espesor inicial, las capas posteriores

presentarán un 5% de espesor en seco menor a la capa predecesora (Figura 4.7) [69]. Esta capa se deposita, además, sobre la zona con “menor cantidad” de cloruro de hierro (lado “aire”), como ya se mencionó en la sección anterior. Lo que resulta en observar en ambos lados una “misma” cantidad de nanopartículas de óxido de hierro.

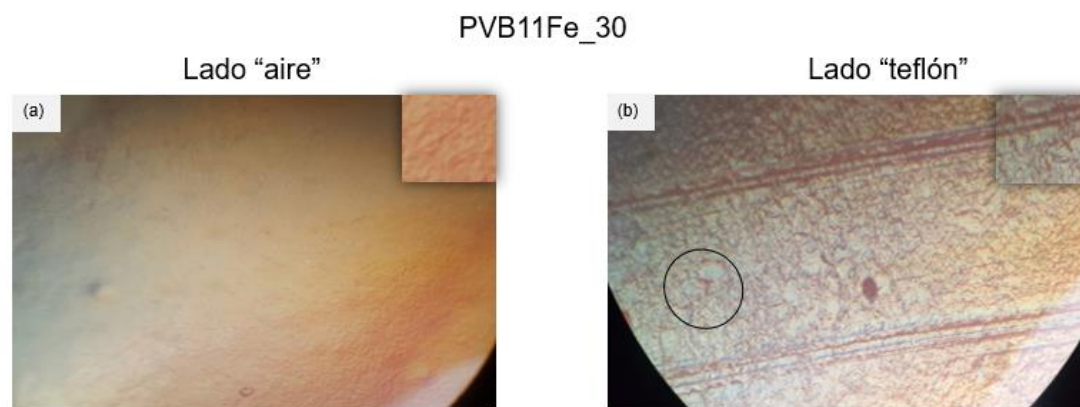


Figura 4.6 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB11Fe\_30: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”. (Resolución  $5312 \times 2988$  ppp).

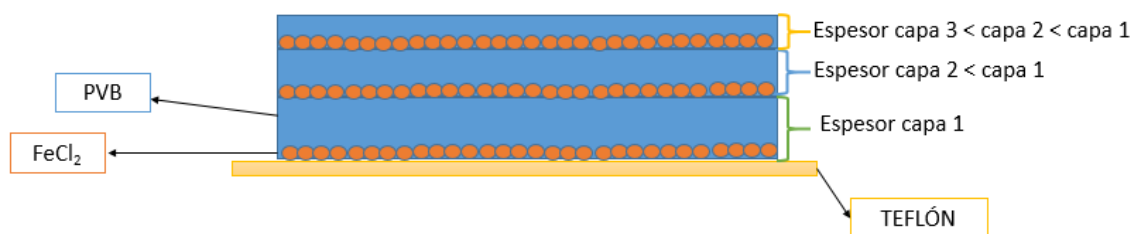


Figura 4.7 Esquema del método de casting “multicapa” para la película híbrida, observando el cambio de espesor al incrementar las capas precursoras.

Para el caso de la muestra PVB14Fe\_30 lado “aire”, Figura 4.8 (a), se observa como una capa de óxido de hierro empieza a recubrir la película; pero la superficie restante es visualizada con apariencia lisa. Para el lado “teflón”, Figura 4.8 (b), las irregularidades observadas en la superficie tienen apariencia



uniforme. En ésta, se logran identificar algunos “pozos” pequeños. Se considera que los pozos son resultado de las aglomeraciones de las nanopartículas. A lo largo de la superficie, las nanopartículas llegan aglomerarse y agruparse dejando espacio entre éstas, resultando así la morfología con apariencia de “pozos”. Se logra apreciar que el aglomerado del PVB14Fe\_10 el lado “aire” es semejante al lado “teflón”, al aumentar la concentración de sal precursora. Esto sucede porque entre mayor cantidad de sal precursora se utilice, las nanopartículas tienen mayor tendencia a aglomerarse [71, 72].

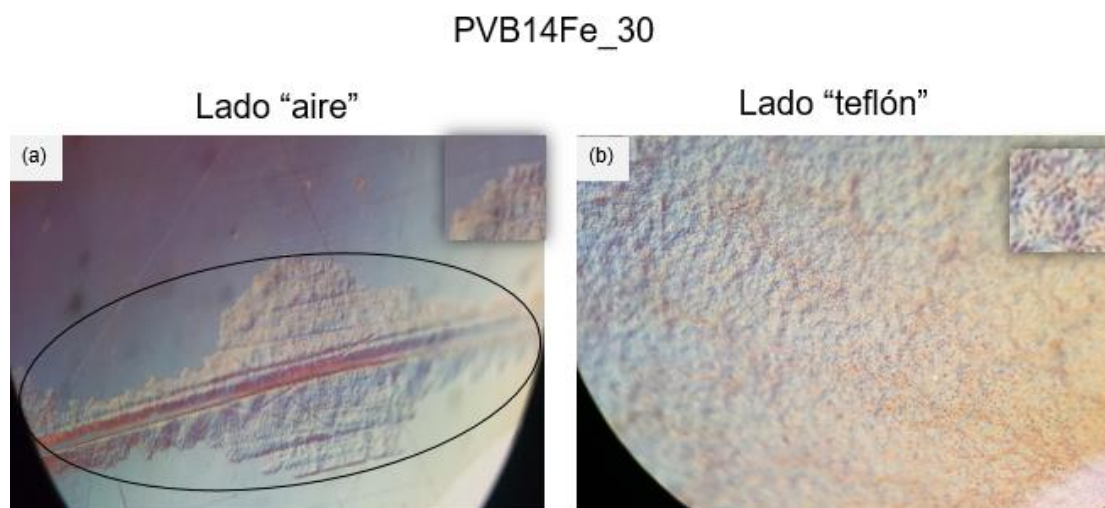


Figura 4.8 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB14Fe\_30: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”. (Resolución 5312 × 2988 ppp).

Las imágenes obtenidas para la muestra PVB17Fe\_30 para el lado “aire” y el lado “teflón” (Figura 4.9) muestran una morfología con relieves en toda la superficie. Aquí se percibe de mejor manera el efecto casting “multicapa”, pues, en ambos lados de las superficies se identifican aspectos morfológicos que pueden corresponder a capas de nanopartículas de óxido de hierro [69].

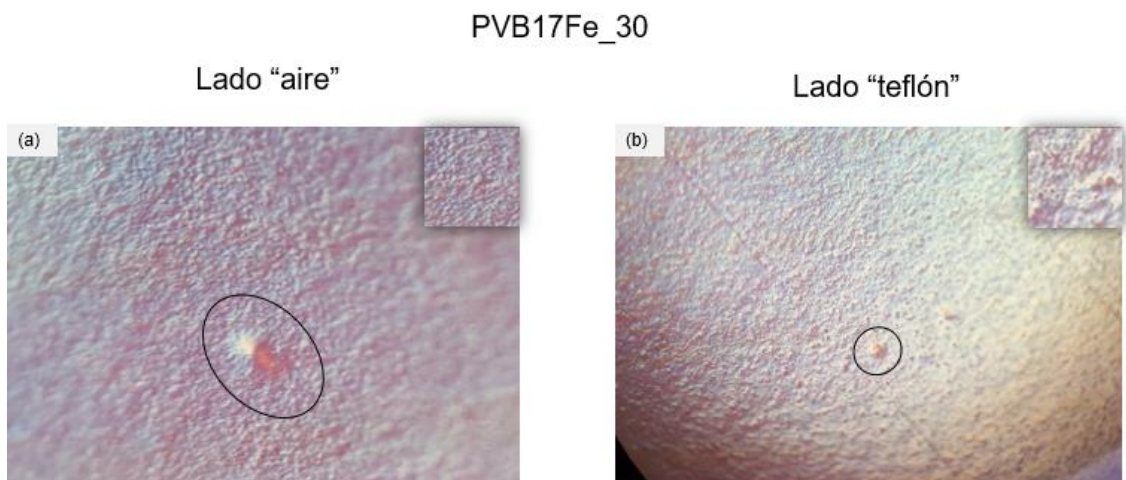


Figura 4.9 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB17Fe\_30: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”. (Resolución  $5312 \times 2988$  ppp).

#### ***4.1.1.3 Relativos a las películas híbridas con 60 $\mu\text{m}$ de espesor***

Finalmente, la Figura 4.10 ilustra la morfología de la muestra PVB11Fe\_60. La Figura 4.10 (a), corresponde al lado “aire”. La morfología rugosa predomina en esta imagen, que presumiblemente corresponde a una superficie de aglomerados de nanopartículas de óxido de hierro. Esta morfología es similar a la identificada previamente en la película PVB11Fe\_30 lado “teflón”, Figura 4.6 (b), donde la aglomeración tiene una apariencia a “tierra seca”. El PVB11Fe\_60 lado “teflón” (Figura 4.10 (b)), no solo presenta una superficie aparentemente cubierta de óxido de hierro, sino que se observa también que en la superficie se encuentran pequeñas partículas incrustadas. Lo anterior se considera que es consecuencia de que el proceso de fabricación de las películas híbridas fue capa sobre capa de material precursor, es decir, por cada capa hay mayor concentración de sal de cloruro de hierro. Así una película de 10  $\mu\text{m}$  tiene menor cantidad de PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que las de 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, en el lado “teflón” el relieve en la superficie es uniforme; pero existen ligeras porosidades en toda la superficie.



## PVB11Fe\_60

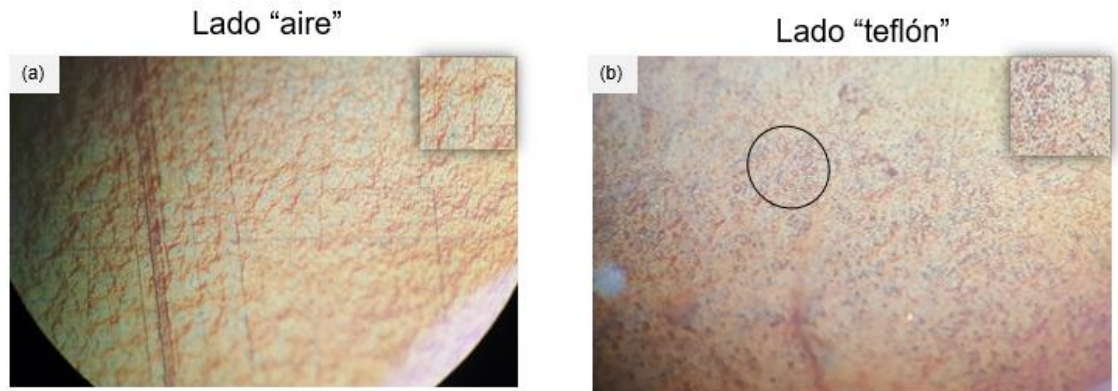


Figura 4.10 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB11Fe\_60: (a) lado "aire", (b) lado "teflón". (Resolución  $5312 \times 2988$  ppp).

El PVB14Fe\_60 lado "aire" y lado "teflón" presenta el mismo comportamiento que el PVB11Fe\_60. No obstante, las porosidades del lado "teflón" son más notorios, como pequeños pozos (Figuras 4.11 (a) y (b)). Para el caso de la muestra PVB17Fe\_60, se lograron identificar irregularidades en ambos lados de la película. En el lado "aire", además de las irregulares identificadas en las muestras con menor espesor, se lograron identificar ligeras protuberancias. En cambio, en el lado "teflón", las irregularidades y porosidad son más evidentes en comparación a las películas PVB11Fe\_60 y PVB14Fe\_60 [70] (Figuras 4.12 (a) y (b)).

### PVB14Fe\_60

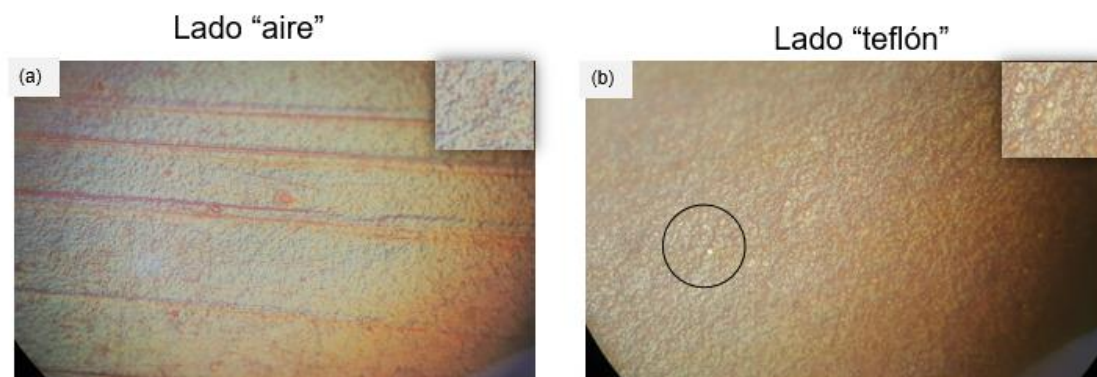


Figura 4.11 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB14Fe\_60: (a) lado "aire", (b) lado "teflón". (Resolución  $5312 \times 2988$  ppp).

### PVB17Fe\_60

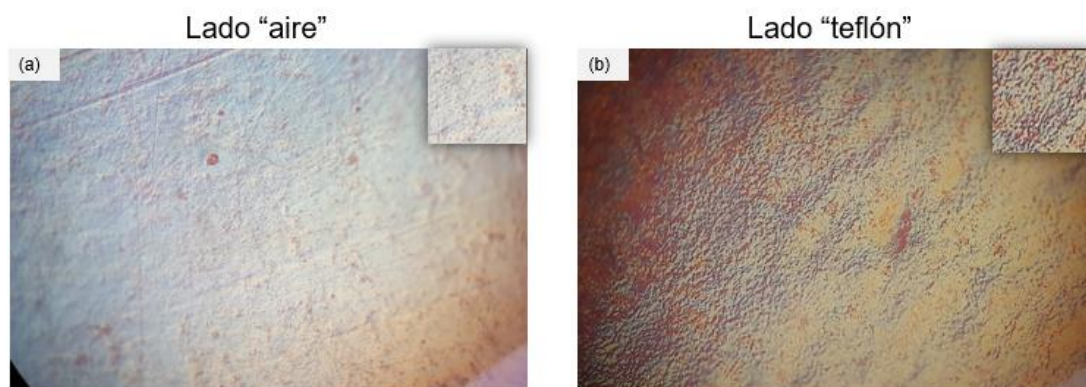


Figura 4.12 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB14Fe\_60: (a) lado "aire", (b) lado "teflón". (Resolución  $5312 \times 2988$  ppp).

En resumen, con este estudio se identificaron en las películas híbridas analizadas dos morfologías dependiendo del lado observado, lado "aire" o lado "teflón". El lado "aire" se contempló liso para espesores delgados ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ) y con irregularidades para espesores gruesos ( $\geq 30 \mu\text{m}$ ). Por otra parte, para el lado "teflón", las irregularidades en la superficie y la porosidad se incrementan al aumentar el espesor de la película y la concentración nominal de hierro. Sin embargo, el MO no tiene suficiente resolución para identificar de manera

cuantitativa si dichas aglomeraciones son nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Por tal motivo se utilizó el SEM para observar con mayor resolución los lados superficiales de las películas.

#### **4.1.2 Microscopio electrónico de barrido**

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se empleó para analizar con mayor resolución los aspectos morfológicos de la superficie de las películas estudiadas y así poder comprobar la presencia de nanopartículas de óxido de hierro. Para este análisis la caracterización se comenzó con las películas de 10  $\mu\text{m}$  de espesor, pero no se lograron obtener imágenes nítidas, ya que la película fue muy inestable debido al haz de electrones, en vista de lo delgado de la muestra y la energía de dicho haz. En consecuencia, no se muestran resultados para espesores de 10  $\mu\text{m}$ .

Primero se describen los resultados obtenidos para las muestras PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con 30  $\mu\text{m}$ , comparando los lados entre sí. Posteriormente, cada concentración nominal de hierro (11%, 14% y 17%) fue analizada comparando los lados correspondientes. Posterior a esto, este mismo análisis se realizó para películas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con 60  $\mu\text{m}$  de espesor observando las diferencias entre ellas. Por último, se compararon las películas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  30  $\mu\text{m}$  y PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  60  $\mu\text{m}$ , entre sí.

##### ***4.1.2.1 Relativos a las películas híbridas de 30 $\mu\text{m}$ de espesor***

Las Figuras 4.13, 4.14 y 4.15 corresponden a las muestras con 30  $\mu\text{m}$  de espesor para las tres concentraciones nominales de Fe. Para el lado “aire” de las películas PVB11Fe\_30 y PVB14Fe\_30 se identificaron morfologías similares, las cuales corresponden a aglomerados de nanopartículas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Para el caso de la muestra PVB17Fe\_30, su morfología cambia completamente; en ella se puede observar hojuelas con una apariencia de “cama de lechuga”. Las aglomeraciones en la superficie de las películas se deben, como ya se mencionó en el MO, al

método de fabricación de las películas híbridas [94, 95]. Las muestras PVB11Fe\_30 y PVB14Fe\_30, lado “teflón”, presentan una superficie con aglomeraciones pero envueltas en la matriz polimérica y no sobre ellas.

En las imágenes obtenidas para las muestras de PVB11Fe\_30, tanto lado “aire” como lado “teflón”, Figuras 4.13 (a) y (b), se lograron identificar zonas con aglomerados de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de un tamaño con un orden de magnitud de algunos micrómetros. La diferencia radica en cómo se distribuyen espacialmente dichos aglomerados. Esto puede ser porque el lado “teflón” está en contacto con la plancha de calentamiento, lo que provoca un cambio de morfología [69].

### PVB11Fe\_30

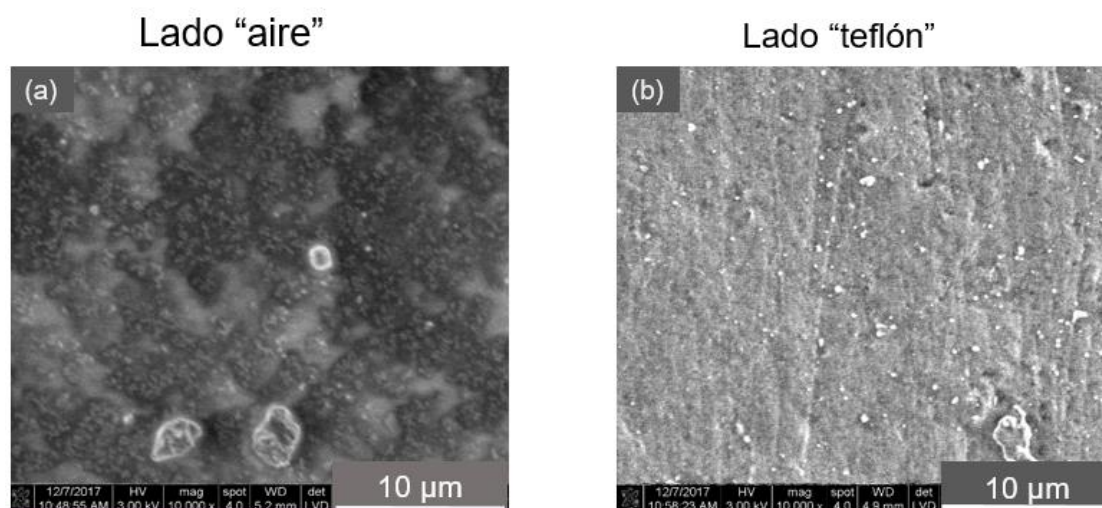


Figura 4.13 Imágenes de SEM de la película PVB11Fe\_30: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”.

En la muestra PVB14Fe\_30 lado “aire” y “teflón” también se identificaron aglomerados; los aspectos morfológicos son similares a la muestra anterior de 11% de Fe, visualizadas en las Figuras 4.14 (a) y (b). Para el caso de las muestras PVB17Fe\_30 lado “aire” y “teflón”, la morfología observada es completamente diferente. El lado “aire” presenta una morfología con apariencia de “cama



lechuga". En el lado "teflón" se identificó una morfología similar, pero también se lograron identificar aglomerados de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de alrededor de  $5\ \mu\text{m}$ , ver Figuras 4.15 (a) y (b).

#### PVB14Fe\_30

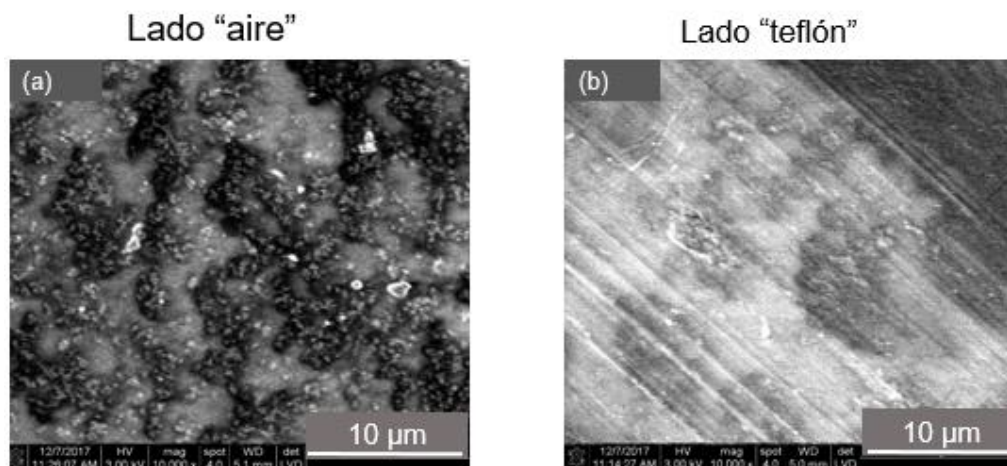


Figura 4.14 Imágenes de SEM de la película PVB14Fe\_30: (a) lado "aire", (b) lado "teflón".

#### PVB17Fe\_30

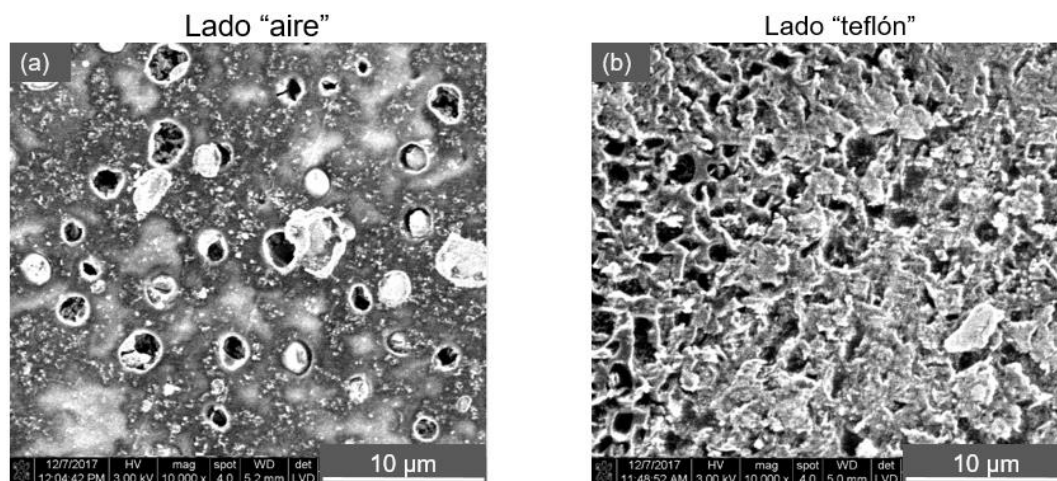


Figura 4.15 Imágenes de SEM de la película PVB17Fe\_30: (a) lado "aire", (b) lado "teflón".

#### 4.1.2.2 Relativos a las películas híbridas de 60 $\mu\text{m}$ de espesor

Para las muestras con un espesor de 60  $\mu\text{m}$ , se identificó que al incrementar la concentración nominal de hierro, se incrementa la aglomeración de nanopartículas tanto para el lado “aire”, como el lado “teflón”, ver Figuras 4.16, 4.17 y 4.18.

Para las muestras con 11% de Fe, PVB11Fe\_60, en ambos lados se identificaron aglomerados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; ver Figuras 4.16 (a) y (b). El lado “aire” tiene aglomerados que parecen estar depositados sobre la superficie; en cambio, para el lado “teflón” los aglomerados tienen la apariencia de estar embebidos en el polímero.

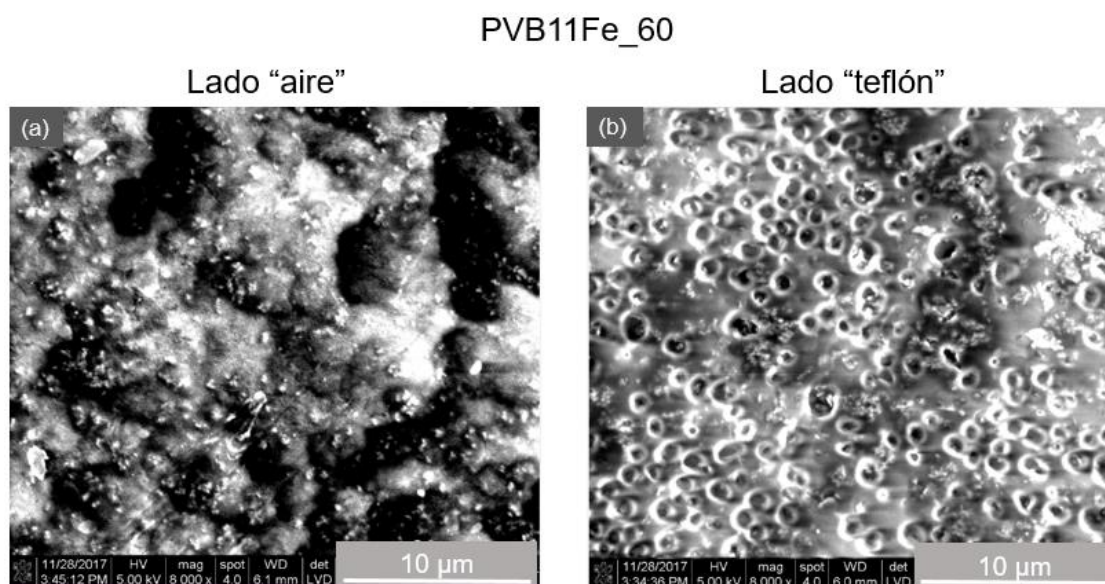


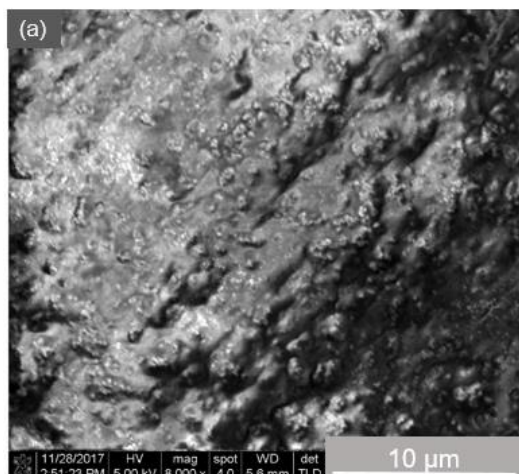
Figura 4.16 Imágenes de SEM de la película PVB11Fe\_60: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”.

Para las muestras con 14% de Fe, PVB14Fe\_60 lado “aire” y “teflón”, también se identificaron aglomerados, ver Figuras 4.17 (a) y (b). En el lado “aire” los aglomerados se distinguen de manera clara; en cambio, en el lado “teflón” se identifica que los aglomerados están muy cerca unos de otros. La densidad de

aglomerados en la superficie es mayor que lo observado para la muestra PVB11Fe\_60.

#### PVB14Fe\_60

Lado “aire”



Lado “teflón”

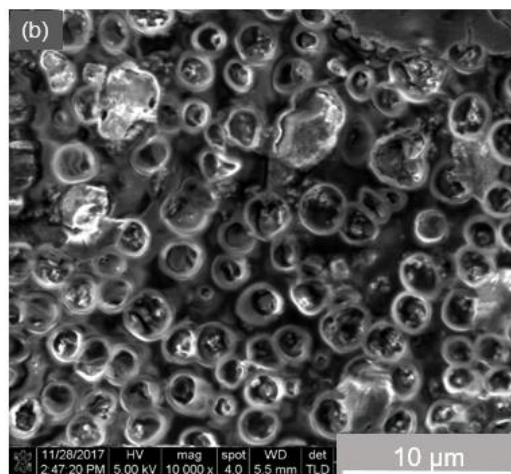


Figura 4.17 Imágenes de SEM de la película PVB14\_60: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”.

En la muestra PVB17Fe\_60 la concentración nominal de hierro fue del 17%, y la presencia de aglomerados es más evidente que en las muestras con menor concentración de Fe [69], ver Figuras 4.18 (a) y (b). En la muestra PVB17Fe\_60 lado “aire” se visualiza una morfología con relieves y pequeños aglomerados. Para el caso de PVB17Fe\_60 lado “teflón” la morfología observada tiene forma de “ventosas”. Aquí parece que el polímero rodea a los aglomerados. Estas últimas morfologías podrían estar asociadas al calor y tiempo del tratamiento químico-térmico; las películas con más grosor tienen un tiempo de tratamiento químico-térmico mayor en comparación a las de menor grosor, lo que ocasiona mayor tiempo para la difusión de nanopartículas de óxido de hierro y un reacomodo en la estructura es esperado [69].

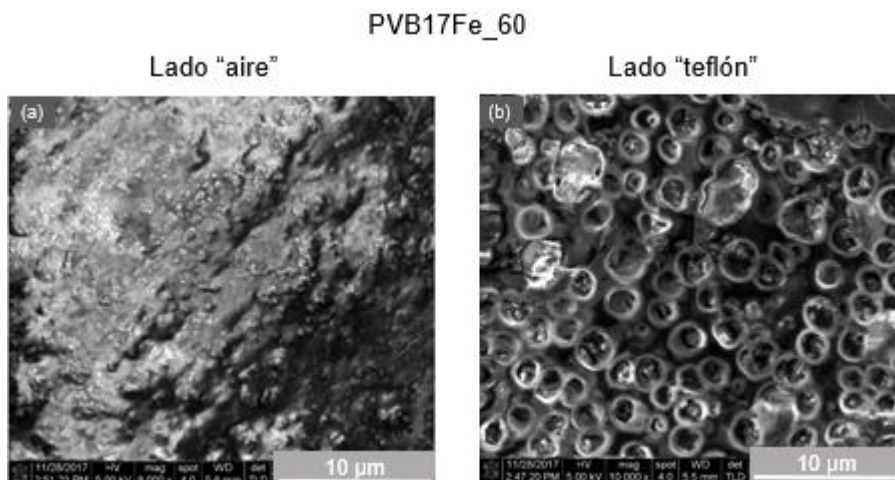


Figura 4.18 Imágenes de SEM de la película PVB17FePVB\_60: (a) lado "aire", (b) lado "teflón".

En general, se identificaron en las películas híbridas dos morfologías dependiendo del lado que se observa; lado "aire" y lado "teflón". Al aumentar la concentración nominal de hierro, la aglomeración de nanopartículas aumenta y además se observa que hay un cambio de morfología en las películas. En el siguiente apartado se discutirán los resultados obtenidos por el Microscopio electrónico de transmisión, para corroborar la morfología, el tamaño y la distribución de las nanopartículas sintetizadas.

#### 4.1.3 Microscopio electrónico de transmisión

En la presente sección se describen los resultados obtenidos mediante TEM: la morfología, el tamaño y la distribución de las nanopartículas de óxido de hierro para las tres concentraciones nominales de hierro (11%, 14% y 17%). Las mediciones fueron realizadas en el microscopio electrónico de transmisión, en el modo de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), en campo oscuro. En este caso, solamente se estudiaron muestras con un solo espesor (30 µm). La Figura 4.19 visualiza las muestras de la película híbrida de PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para las tres concentraciones nominales de hierro. En ella se puede distinguir la



morfología y distribución de las nanopartículas en la matriz polimérica. Para la película híbrida PVB11Fe\_30 (Figura 4.19 (a)), la morfología de las nanopartículas visualizada es “cuasi-esférica”. Esta morfología ha sido reportada en los trabajos previos sobre esta misma película [5, 16, 73]. La dispersión espacial de las nanopartículas en la matriz polimérica es notoria y se puede distinguir la separación entre las mismas. Para el caso de la película PVB14Fe\_30 (Figura 4.19 (b)), la forma de las nanopartículas se conserva y distingue, a pesar de apreciar algunos aglomerados. Por último, para las películas de PVB17Fe\_30 (Figura 4.19 (c)), la morfología cambia de cuasi-esférica a ovalada. Aquí se observaron aglomerados y la dispersión de éstas no se identifica de manera clara. Este cambio de morfología y dispersión de nanopartículas está relacionado con el incremento de contenido de hierro, además de la posible aglomeración y coalescencia de las nanopartículas, como se ha advertido en los resultados obtenidos mediante MO y SEM.

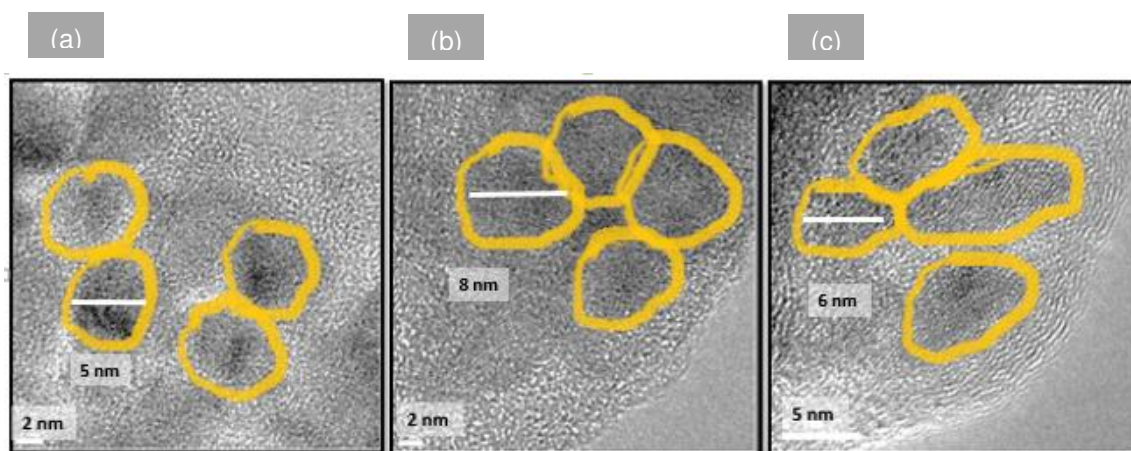


Figura 4.19 Imágenes de HRTEM: (a) PVB11Fe\_30, (b) PVB14Fe\_30, (c) PVB17Fe\_30.

Para terminar con el estudio de esta sección, de una serie de imágenes (70 aproximadamente), para complementar nuestro análisis de la morfología, se realizó un estudio de la distribución estadística del tamaño característico de las nanopartículas para comprobar que éstas poseen un tamaño promedio menor a

25 nm. Esto es importante debido a que las nanopartículas con un tamaño menor a 25 nm poseen un carácter superparamagnético [74]. En la Figura 4.20 se observa la distribución del tamaño característico de las nanopartículas de óxido de hierro en las películas híbridas estudiadas, PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En donde el tamaño promedio de las nanopartículas de óxido de hierro en la película PVB11Fe\_30 es 5 nm para PVB11Fe\_30 (Figura 4.20 (a)), para PVB14Fe\_30 un tamaño promedio de 8 nm (Figura 4.20 (b)) y para PVB17Fe\_30 el tamaño promedio resultante fue 6 nm (Figura 4.20 (c)). Con ello se comprueba su tamaño nanométrico, su morfología y distribución.

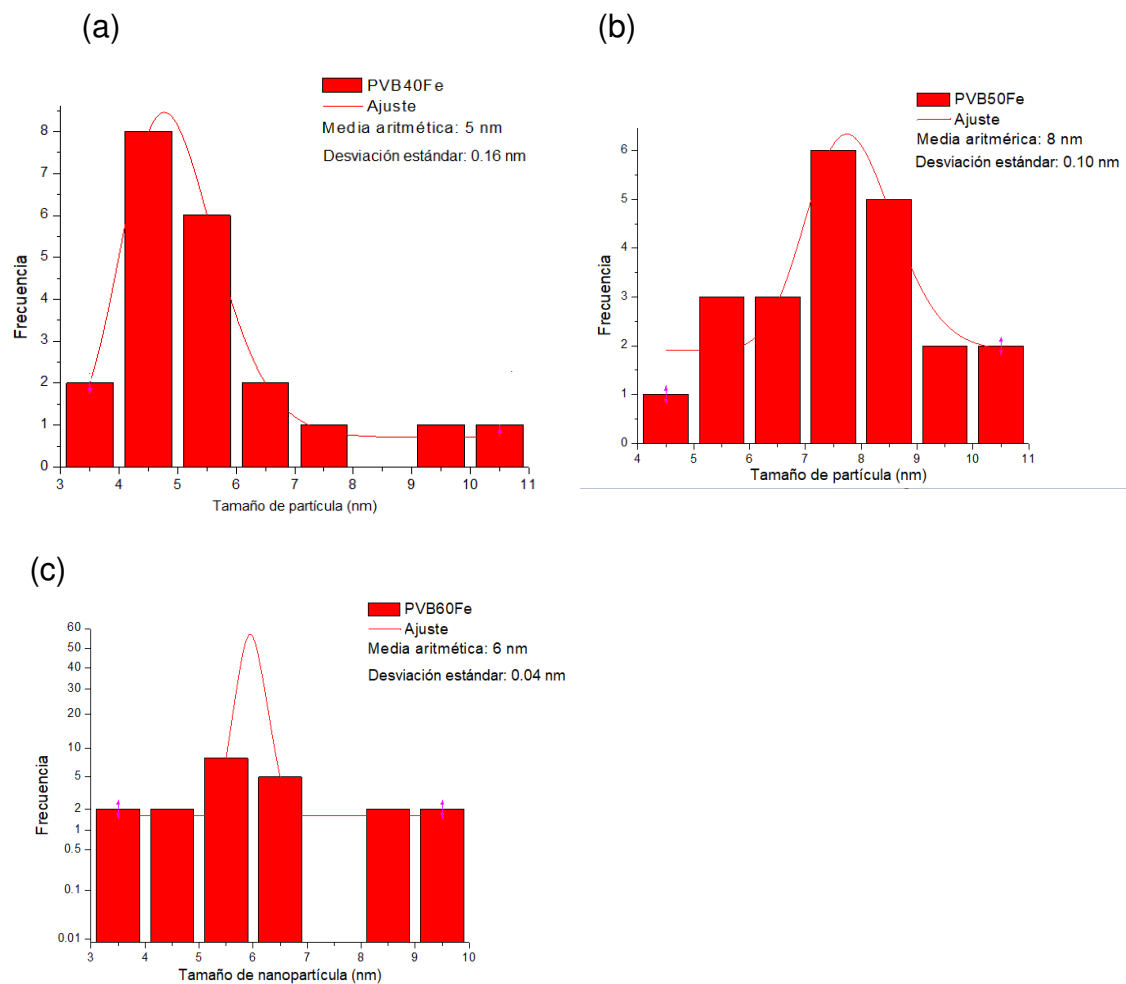


Figura 4.20 Distribución del tamaño característico de nanopartículas para las películas híbridas: (a) PVB11Fe\_30, (b) PVB14Fe\_30, (c) PVB17Fe\_30.

En resumen, al aumentar el contenido de hierro en la matriz polimérica, la aglomeración de las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se incrementa y su morfología cambia de cuasi-esféricas a ovaladas; de igual manera, la eficiencia de la dispersión de las mismas se ve afectada. Por último, se comprobó que el tamaño de las nanopartículas es menor a 25 nm. Este es ideal para que las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presenten un comportamiento superparamagnético [74]. A continuación, para comprobar y corroborar el comportamiento superparamagnético, se describen y discuten los resultados obtenidos mediante el VSM.

## 4.2 Resultados y análisis de magnetometría

Para este estudio, se seleccionaron muestras de películas híbridas con las tres concentraciones nominales de Fe (11%, 14% y 17%), pero con un solo espesor (30  $\mu\text{m}$ ); esto con la finalidad de comprobar su comportamiento superparamagnético, empleando para tal efecto un magnetómetro de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés). Para ello, se realizaron dos pruebas. Se obtuvo la magnetización al aplicar un campo magnético a dos temperaturas constantes (4.5 K y 300 K) y, además, se observó el cambio en la magnetización con respecto a la variación de temperatura, a un campo magnético constante (100 kOe).

La Figura 4.21 muestra los resultados obtenidos de la magnetización en función de un campo magnético de -80 a 80 kOe para las películas híbridas a las tres concentraciones nominales de Fe, a dos temperaturas constantes (Figura 4.21 (a) para 4.5 K y Figura 4.21 (b) para 300 K). En ambos casos y para las tres concentraciones estudiadas, se observa que, al incrementar el campo magnético, aumenta la magnetización; y, evidentemente, cuando disminuye el campo magnético, la magnetización decrece. Durante este proceso, no se identificó histéresis para el estudio realizado a 300 K, típico comportamiento característico del superparamagnetismo [74].

La Figura 4.21 (a) muestra la magnetización de las películas híbridas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300 K (temperatura ambiente). Se observa que la magnetización para el PVB17Fe\_30 es mayor que para la muestra PVB14Fe\_30, y ésta a su vez es mayor que para la muestra PVB11Fe\_30. Este comportamiento se relaciona con el hecho de que al incrementar la cantidad de hierro en la muestra, debe existir una mayor cantidad de monodominios y estos se alinean en dirección al campo magnético aplicado, resultando en una mayor magnetización. Así, al observar el valor máximo de magnetización obtenido en la curva del PVB17Fe\_30 se ve un incremento aproximadamente de 100% ( $M = 4$  emu/g) más que el PVB14Fe\_30 ( $M = 2$  emu/g), y que a su vez aumenta 100% aproximadamente la magnetización de PVB11Fe\_30 ( $M = 1$  emu/g), al incrementar el campo magnético. Esto se debe a que, al tener mayor contenido de hierro, los monodominios alineados son más y por ende la respuesta de magnetización es mayor [18].

Por otra parte, la Figura 4.21 (b) muestra la magnetización en función del campo magnético, pero a una temperatura de 4.5 K. Se observan en estas curvas experimentales que, para magnetizar estas muestras se requieren de un campo magnético menor con respecto a la prueba realizada a 300 K. Por ejemplo, para PVB11Fe\_30 se necesita un campo magnético de 20 kOe para tener una magnetización de 1.5 emu/g; en cambio para una temperatura de 300 K y el mismo campo magnético aplicado, la magnetización fue de 0.5 emu/g. Este comportamiento está relacionado con la temperatura; a altas temperaturas para magnetizar el material híbrido se deben alinear los monodominios y además vencer los movimientos de vibración inducidos por el calor que se proporciona a las partículas, la cual es una fuerza que mantiene en constante movimiento a las partículas y no permite que los monodominios se alineen fácilmente. Entonces, al bajar la temperatura, esta fuerza disminuye de manera importante observando una mayor magnetización a un campo magnético pequeño en comparación con lo observado a altas temperaturas. De manera similar que para el caso de la temperatura de 300 K, a temperaturas bajas también se logra identificar un

comportamiento cercano al superparamagnético. Sin embargo, para la película de PVB11Fe\_30 se logra observar un comportamiento ferromagnético.

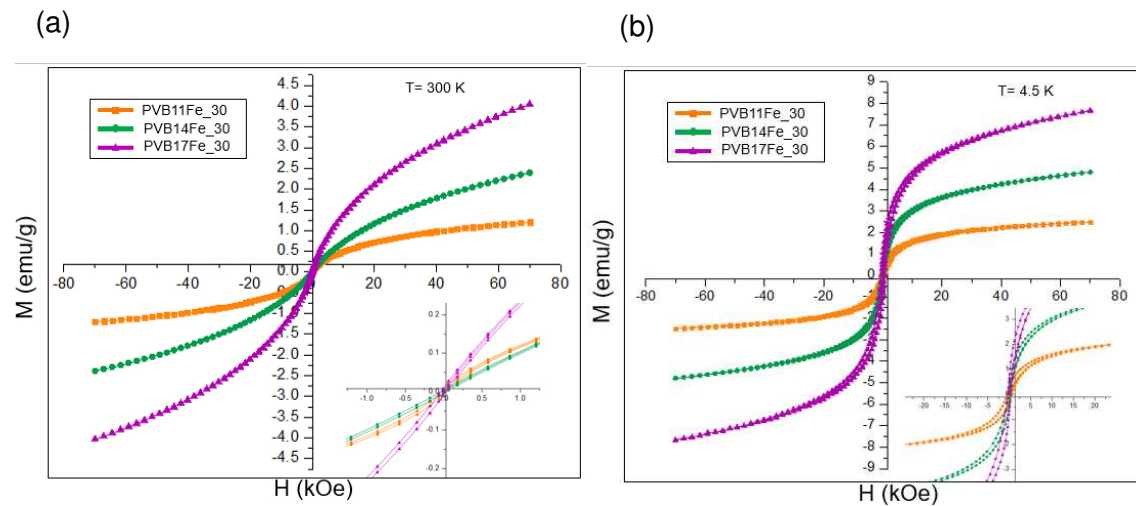


Figura 4.21 Gráficos de magnetización ( $M$ ) vs campo magnético aplicado ( $H$ ) para PVB11Fe\_30, PVB14Fe\_30 y PVB17Fe\_30 a temperaturas constantes: (a) 300 K, (b) 4.5 K.

En lo que respecta a la prueba ZFC (Zero Field Cooling) y FC (Field Cooling), la Figura 4.22 muestra los resultados obtenidos para la magnetización en función de la temperatura (de 4.5 K a 300 K). En la prueba de ZFC (Zero Field Cooling), primero se disminuye la temperatura a 4.5 K, a una tasa estándar recomendada por el equipo empleado, sin campo magnético aplicado y sin registrar la magnetización, después se aplica un campo magnético constante (en este caso 100 kOe) y se aumenta la temperatura gradualmente (a una tasa recomendada por el equipo), para así registrar la magnetización del material. Además de lo anterior se desarrolló una prueba FC (Field Cooling). En ésta, se aplica un campo magnético constante (100 kOe) y se disminuye la temperatura gradualmente mientras se registra la magnitud de la magnetización. Estas pruebas se realizaron para observar el comportamiento de la magnetización y de esta manera estimar la temperatura de bloqueo (temperatura a la cual, por debajo de ésta, los monodominios de las nanopartículas se “inmovilizan”) [75, 76]. Los

resultados obtenidos muestran que, al disminuir la temperatura, la magnetización se incrementa. Además, se percibe que, de manera general, al incrementar la concentración nominal de hierro, la magnetización es mayor. La temperatura de bloqueo para el PVB14Fe\_30 fue de 12 K; en tanto, para PVB11Fe\_30 y PVB17Fe\_30 fue de 7.5 K. De acuerdo con la literatura, este comportamiento está relacionado con el hecho de que el tamaño de las nanopartículas influye en la magnetización [77].

Estos resultados, el comportamiento superparamagnético y el comportamiento magnético al cambiar la temperatura, son una aseveración de datos adquiridos en trabajos anteriores [5, 16, 17, 73], comprobando que efectivamente se tiene un comportamiento superparamagnético debajo de un tamaño característico de las nanopartículas a temperatura ambiente.

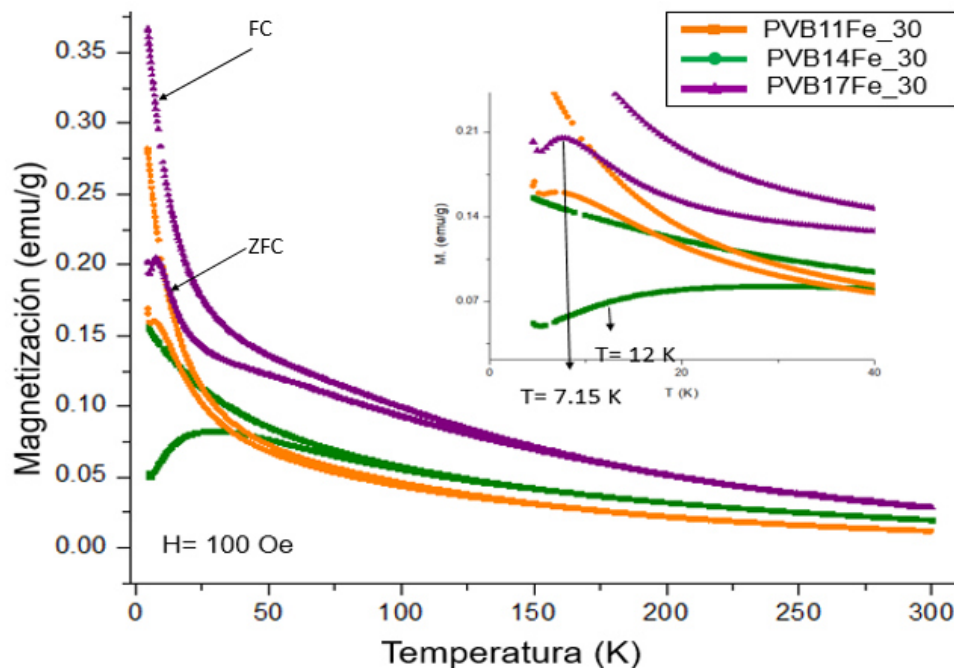


Figura 4.22 Magnetización en función de la temperatura, a un campo magnético constante ( $H$ ) de 100 Oe para las películas híbridas PVB11Fe\_30, PVB14Fe\_30 y PVB17Fe\_30.

En la siguiente sección se abordará el tema de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, en donde se distinguirá principalmente las interacciones entre la matriz polimérica y las nanopartículas de óxido de hierro.

### 4.3 Resultados y análisis de espectroscopia de IR

En los siguientes párrafos se presentan y discuten los resultados obtenidos mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) para las muestras con diferentes concentraciones nominales de Fe (11%, 14% y 17%) y los correspondientes tres espesores de película estudiados (10, 30 y 60  $\mu\text{m}$ ). Los espectros FT-IR obtenidos para cada una de las muestras antes mencionadas fueron comparados con el espectro FT-IR obtenido para una muestra de PVB puro (película sin nanopartículas).

La Figura 4.23 muestra los espectros FT-IR obtenidos para la película de PVB puro (de 30  $\mu\text{m}$  de espesor) y para las diferentes muestras de PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La Figura 4.23 (a) muestra las bandas características del PVB puro en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Posteriormente las Figuras 4.23 (b-d) ilustran los espectros FT-IR para el PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con las diferentes concentraciones nominales de hierro (11%, 14% y 17%) y los tres espesores (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ).

El espectro FT-IR del PVB puro, Figura 4.23 (a), muestra una banda ancha de 3530 a 3407  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones de tensión de los grupos hidroxilos (-OH) en el polímero (Figura 2.9). Aunado a lo anterior, las bandas en 2040 y 2867  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de tensiones simétricas y asimétricas de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , respectivamente. La banda estrecha a 1747  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada con la vibración de tensión de los grupos carbonilos ( $\text{C}=\text{O}$ ), perteneciente al grupo acetato. Finalmente, el enlace O-C-O del grupo acetato cíclico se presenta a 1092  $\text{cm}^{-1}$  y el enlace C-OH se manifiesta a un número de onda de 969  $\text{cm}^{-1}$  [59, 73, 79, 80].

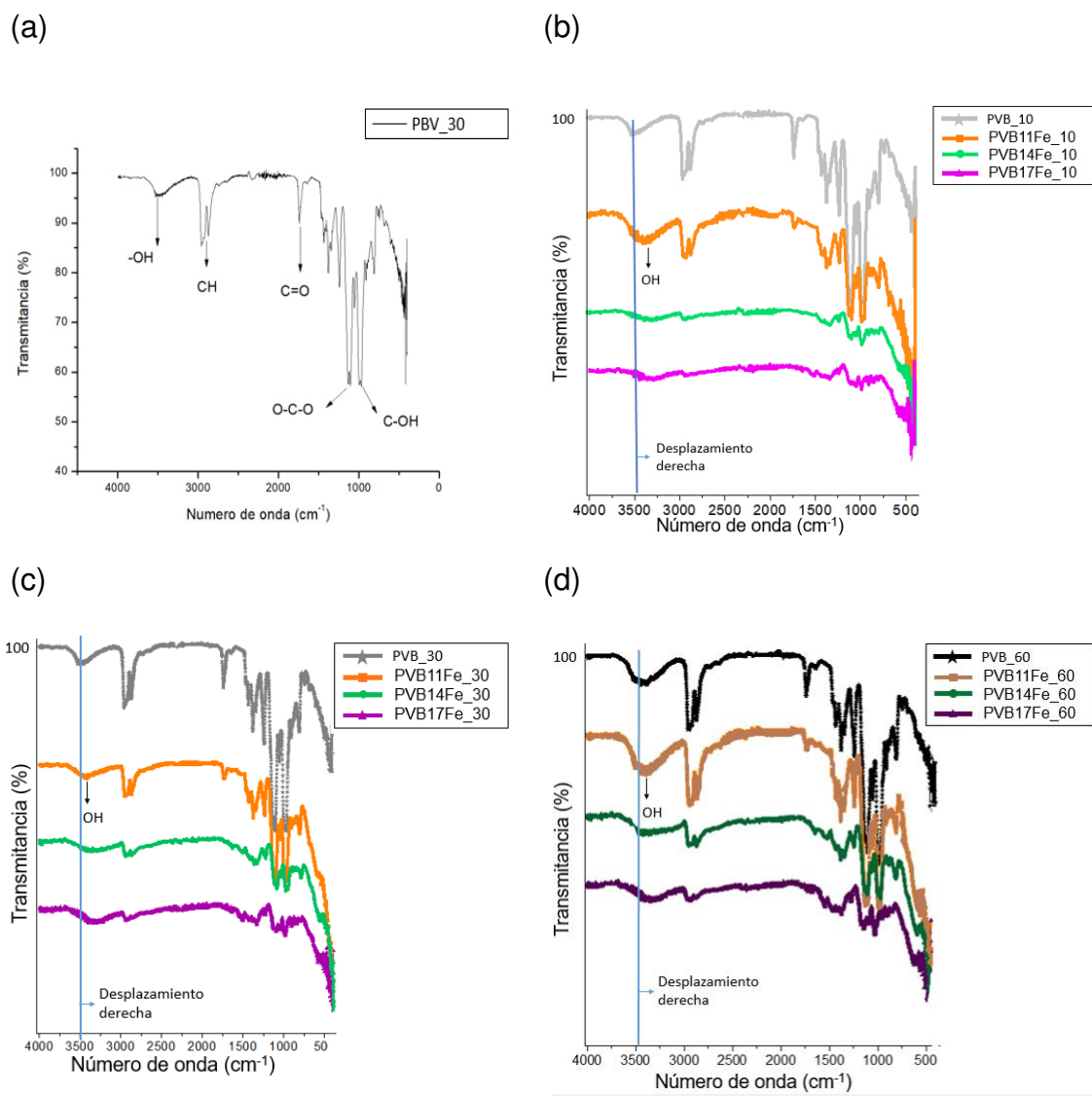


Figura 4.23 Espectro FT-IR de las películas: (a) PVB\_30, (b) PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> espesor 10 μm, (c) PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> espesor 30 μm, (d) PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> espesor 60 μm.

Ahora, al comparar los espectros IR del PVB con cada una de las películas híbridas de PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figuras 4.23 (b-d)) se observa que, en todos los espectros de las películas híbridas, existe un desplazamiento hacia la derecha en la banda relacionada con la vibración de tensión del grupo hidroxilo (OH) y,



además, la intensidad de las bandas características del PVB disminuyen al incrementar el contenido de hierro. Así, el desplazamiento hacia la derecha de la banda correspondiente a los grupos OH que existe entre el PVB y las muestras de PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede relacionarse con el hecho de que las nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> están interaccionando con los grupos OH del PVB. Esto sugiere que existe una interacción de tipo electrostática entre el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PVB debida a la carga eléctrica superficial en el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los dipolos eléctricos de OH de la cadena polimérica. De hecho, la formación de puentes de hidrógeno es esperada [29, 75]. No se percibe algún otro desplazamiento y, por ende, no hay interacción con las restantes bandas características del PVB. Por otra parte, en lo concerniente a la atenuación de las bandas de los espectros IR, tener mayor contenido de hierro debe estar relacionado con lo observado a partir de la caracterización morfológica, en el que al incrementar el contenido de hierro aumenta la aglomeración de nanopartículas, lo que conlleva a un incremento de la dispersión de la luz y por ende se afecta al fenómeno de absorción y/o transmisión de luz [59]. Dichos resultados se pueden observar en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Principales bandas de los espectros FT-IR asociadas a las vibraciones del PVB y de las diferentes películas híbridas de PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11%, 14% y 17%) con diferentes espesores (10 µm, 30 µm y 60 µm).

Película	Espesor (µm)	Tensión OH (cm <sup>-1</sup> )	Tensiones simétricas CH <sub>3</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Tensiones asimétricas CH <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Tensión del C=O (cm <sup>-1</sup> )	Enlace O-C-O (cm <sup>-1</sup> )	Enlace C-OH (cm <sup>-1</sup> )
PVB	10	3643-3123	2040	2971	1740	1104	969
PVB11Fe		3611-3112	2932	2868	1736	1103	968
PVB14Fe		3615-2988	2932	2868	1643	1102	967
PVB17Fe		3578-3018	2930	2969	1642	1101	966
PVB	30	3667-3123	2940	2871	1740	1104	969
PVB11Fe		3658-3162	2932	2868	1736	1103	968
PVB14Fe		3632-3013	2932	2868	1643	1102	967
PVB17		3573-3021	2930	2869	1642	1101	966
PVB	60	3704-3093	2940	2871	1740	1104	971
PVB11Fe		3592-3057	2932	2868	1736	1103	968
PVB14Fe		3655-3015	2932	2868	1643	1102	967
PVB17		3573-3021	2930	2869	1642	1101	966

En la Figura 4.24 se compara el efecto del espesor de las películas híbridas, es decir, se comparan las diferentes películas híbridas con un mismo contenido nominal de hierro (PVB, PVB11Fe, PVB14Fe y PVB17Fe) pero con diferente espesor (10 µm, 30 µm y 60 µm). En general se observa que la forma de los espectros FT-IR no se ve afectada al aumentar el espesor de la película, pero la intensidad de la transmisión de la luz IR sí, puesto que ésta es menor [58].

La Figura 4.24 (a) corresponde a los espectros FT-IR para el PVB puro con los tres espesores estudiados (10 µm, 30 µm y 60 µm). La película de 60 µm de espesor presenta bandas más anchas y con mayor intensidad en comparación a las películas de 30 µm y 10 µm. Ahora, cuando se observa la intensidad de

transmitancia de las bandas de los espectros FT-IR de las películas híbridas (Figuras 4.24 (b-d)) se puede notar que la intensidad aumenta cuando se incrementa el espesor, estos son resultados similares a [23].

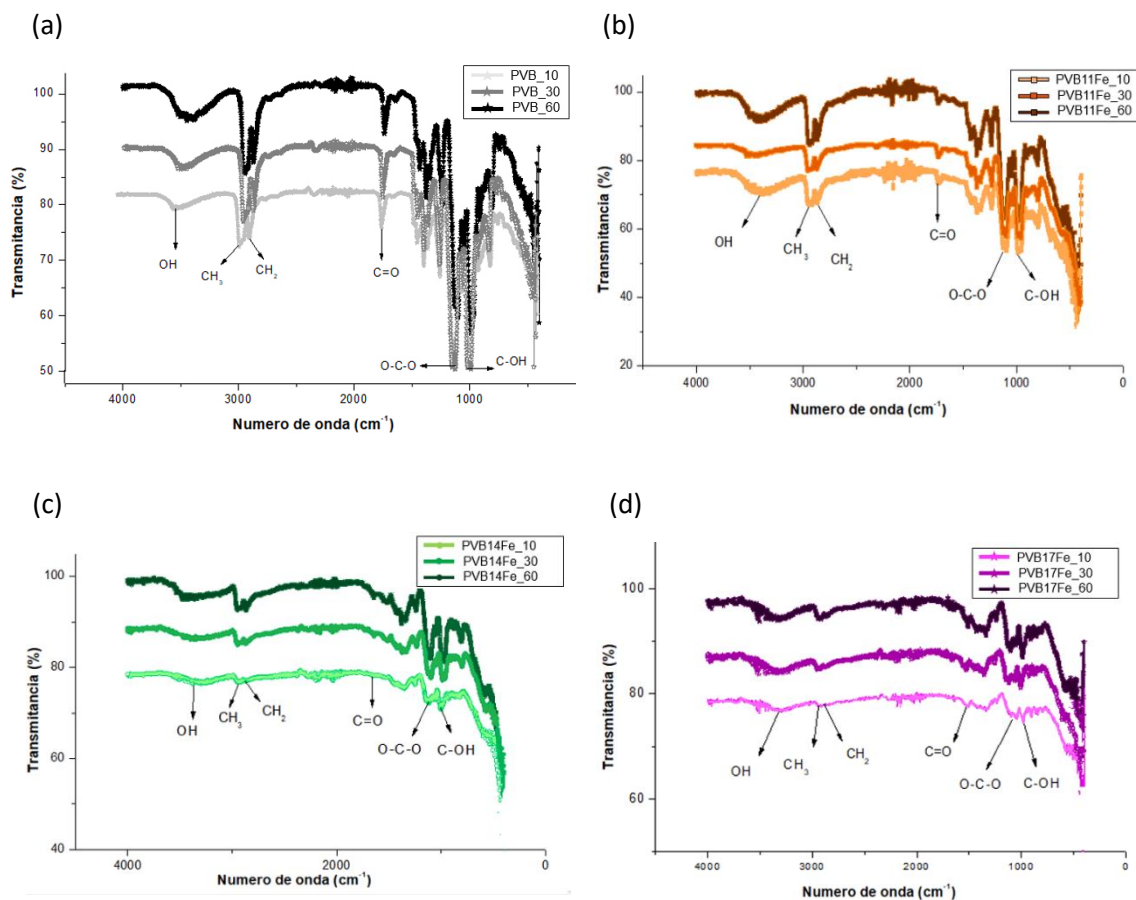


Figura 4.24 Espectro FTIR para las películas de PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donde se resalta el efecto del espesor (10, 30 y 60 μm) para los diferentes contenidos de hierro (11%, 14% y 17%): (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe y (d) PVB17Fe.

En resumen, se comprobó que existe una interacción electrostática entre el hidróxido (-OH) del PVB y las nanopartículas de óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Además, se concluye que, al aumentar la concentración nominal de hierro y el espesor de la película, la intensidad de las bandas de los espectros aumenta debido al camino óptico que la luz IR recorre.

Por último, se describen y discuten los resultados obtenidos a partir de la caracterización óptica de las películas híbridas estudiadas, para así poder identificar los picos de absorción de los materiales, y así poder estimar la banda óptica prohibida, el coeficiente de extinción y el índice de refracción.

## **4.4 Resultados y análisis de espectroscopia óptica**

En esta sección se describen los resultados de las pruebas de espectroscopia UV-VIS. Para cada una de las muestras se obtuvieron mediciones experimentales a partir de las cuales se determinó: la absorbancia, la banda óptica prohibida, el coeficiente de extinción y el índice de refracción. El coeficiente de extinción y el índice de refracción constituyen los resultados más importantes de este trabajo de tesis, razón por la cual fueron obtenidos de dos maneras diferentes. La primera es un método indirecto, el cual se fundamenta en una serie de ecuaciones en donde el índice de refracción y el coeficiente de extinción dependen de las mediciones experimentales de reflexión y transmisión de la luz; mediciones experimentales obtenidas en un espectrómetro UV-VIS. La segunda es un método “directo”, los datos experimentales fueron obtenidos mediante el uso de un elipsómetro, y los resultados derivados de esta técnica se muestran en el Anexo C, donde también se especifican las dificultades encontradas para validar dichos resultados. Se emplearon las dos técnicas para corroborar los resultados obtenidos, debido a que éste es el tema principal de este trabajo de tesis.

### **4.4.1 Absorbancia**

Se obtuvieron mediciones experimentales de la absorbancia mediante el espectrómetro UV-Vis para muestras de PVB puro y para las películas híbridas

con las diferentes concentraciones nominales de hierro (11%, 14% y 17%) y sus variaciones de espesor (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ).

De acuerdo con la ley de Beer-Lambert, la intensidad de la luz está relacionada con las propiedades intrínsecas de la muestra (coeficiente de absorción  $\alpha$ ), su concentración másica y el camino óptico, es decir, la longitud que recorre la luz al atravesar la muestra, ver Ecuación (12). Esta ecuación describe la absorbancia en términos del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y del espesor de la muestra ( $d$ ) [23, 81] de acuerdo con la Ecuación (14):

$$A = \frac{\alpha}{2.3060} d \quad (14)$$

Ahora bien,  $\alpha$  se relaciona con la transmisión ( $T$ ) y la reflexión ( $R$ ) de la luz obtenidas para la muestra analizada. Cabe mencionar que las mediciones ( $T$  y  $R$ ) fueron obtenidas utilizando una película (y no una solución), por lo cual se recurrió a un método que toma en cuenta las reflexiones múltiples causadas por la interface aire-película, y la parte posterior de la película, ver Figura 4.25 [23, 81, 82]. Para las mediciones utilizó la esfera de integración, ver Ecuación (16).

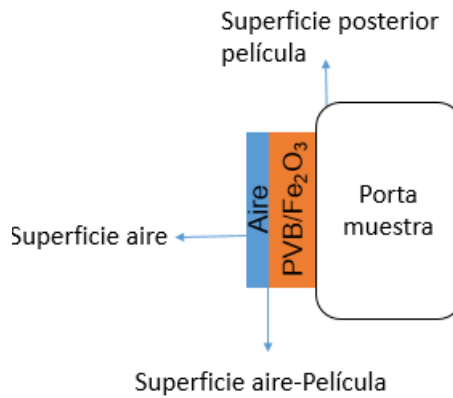


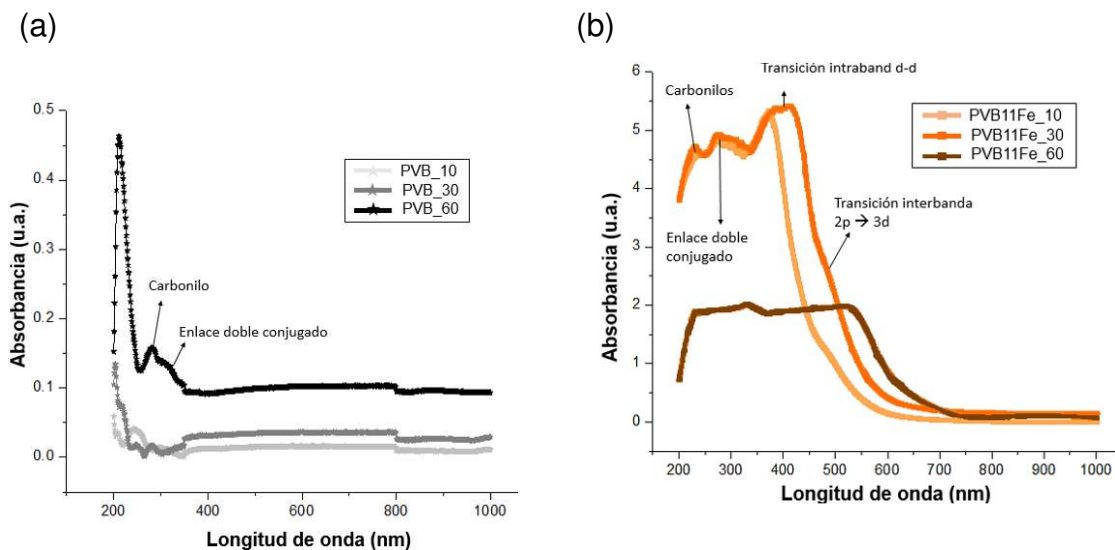
Figura 4.25 Ejemplo del montaje para obtener las reflexiones al incidir un haz de luz sobre la película PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{(1-R)^2 + [(1-R)^4 + (2RT)^2]^{1/2}}{2T}\right)}{d} \quad (16)$$

Empleando las Ecuaciones (14) y (16) se obtuvo el espectro de absorbancia para cada una de las muestras estudiadas. En esta sección se describen los espectros de absorción en la región UV-VIS-IR cercano (200-1000 nm). En una primera parte se describe el efecto del espesor sobre los espectros de absorbancia, para lo cual se analizaron las bandas de absorción características del PVB puro y las muestras de material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la segunda parte de esta sección, se describe el efecto de la concentración nominal de Fe sobre los espectros de absorción en el material híbrido (PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), comparado con las bandas de absorción del material sin nanopartículas (PVB).

#### 4.4.1.1 Efecto del espesor

La Figura 4.26 corresponde a los espectros de absorción obtenidos, comparando los diferentes espesores (10  $\mu$ m, 30  $\mu$ m y 60  $\mu$ m) del PVB puro (Figura 4.26 (a)) y del material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figuras 4.26 (b-d)). Se identifica en todos los espectros obtenidos que, al aumentar el espesor de la muestra, la intensidad de la absorción disminuye de acuerdo con lo que establece la ley de Beer-Lambert, la cual dice que la absorción es directamente proporcional al camino óptico y concentración de la muestra a analizar [23].



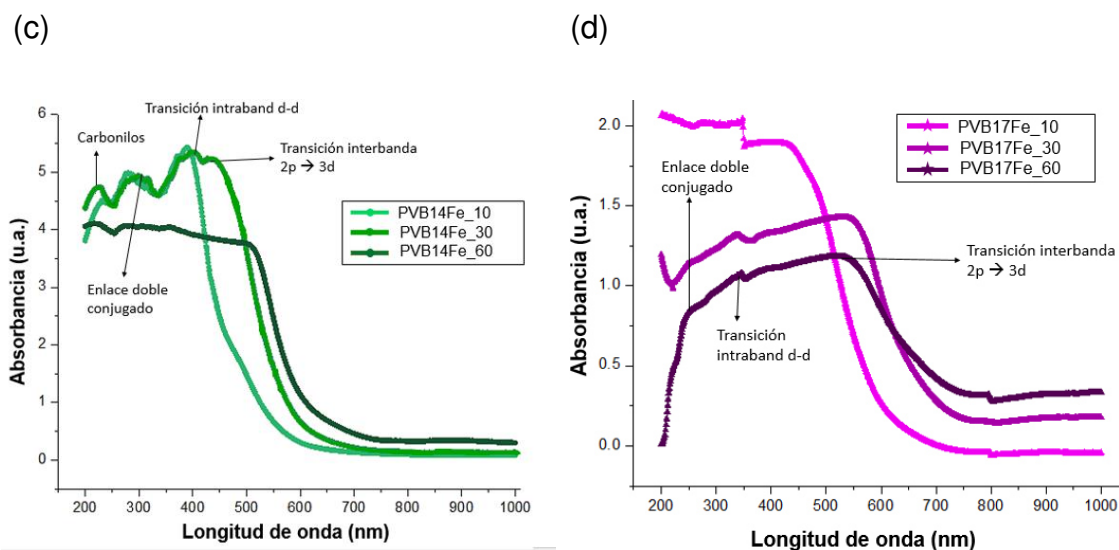


Figura 4.26 Espectro de absorbancia en la región de UV-VIS-IR cercano para las películas con espesores de 10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ : (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe, (d) PVB17Fe.

La Figura 4.26 (a) ilustra los espectros de absorbancia para el PVB puro, en el cual se muestra una banda de absorción en 244 nm, 247 nm y 281 nm para PVB\_10, PVB\_30 y PVB\_60  $\mu\text{m}$ , respectivamente, y que corresponden a la presencia de los grupos carbonilos de la molécula PVB. Aunado a lo anterior, se observa también una banda de absorción a 279 nm para PVB\_10, a 280 nm para PVB\_30 y a 320 nm para PVB\_60, las cuales están asociadas a la presencia de enlaces dobles conjugados del polímero [83]. El corrimiento entre las bandas de absorción características del PVB puro al aumentar el espesor se debe a que, al aumentar el espesor, el camino óptico también aumenta [58]. Además, en la región de 350 nm a 1000 nm, no se observó la presencia de bandas de absorción, es decir, no absorbe en el espectro de luz visible o IR cercano, lo que es evidente por su color transparente [23].

La Figura 4.26 (b) corresponde a los espectros de absorción de las películas híbridas con 11% de Fe: PVB11Fe\_10, PVB11Fe\_30 y PVB11Fe\_60. Las bandas de absorción características para PVB11Fe\_10 que se observan son

cuatro. Las primeras dos están en 242 nm y 272 nm, las cuales corresponden a las bandas de absorción características del PVB puro. La tercera banda, a 273 nm, está relacionada con la transición intrabanda d-d asociada a los iones  $\text{Fe}^{3+}$ ; y la cuarta banda, a 480 nm, pertenece a la transición interbanda entre los orbitales 2p del oxígeno y 3d del hierro [84, 85, 86]. De manera semejante a como se observa en el espectro de absorción del PVB puro, al aumentar el espesor de la muestra se observa un desplazamiento de las bandas de absorción hacia la derecha; éste se explica relacionándolo con la ley de Beer-Lambert. Este desplazamiento de las bandas de absorción se muestra en las Figuras 4.26 (c) y (d). Cabe mencionar que para las películas con espesor de 60  $\mu\text{m}$  la forma de la curva experimental cambia de tener 4 bandas de absorción, a tener una banda de absorción “grande”; esto está relacionado con la dispersión de la luz presente al medir la transmisión y reflexión de la película híbrida. La Tabla 4.2 resume todos los resultados obtenidos.



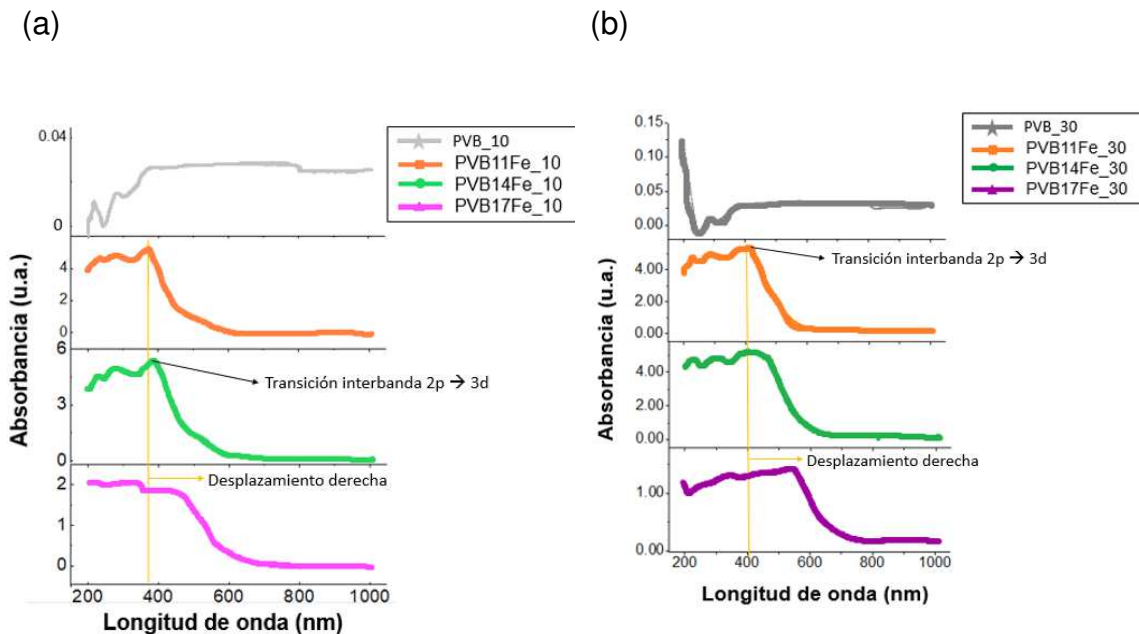
Tabla 4.2 Bandas de absorción para las películas de PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nombre material	Concentración nominal de hierro (%)	Espesor (μm)	Banda de absorción (nm)			
			Carbonilo	Enlace doble conjugado	Transición d-d Fe <sup>3+</sup>	Transición O <sup>2-</sup> 2d Fe <sup>3+</sup> 3p
PVB	0	10	244	307		
		30	247	280		
		60	281	320		
PVB11Fe	11	10	242	272	273	480
		30	231	275	395	482
		60	327	329	392-540	392-540
PVB14Fe	14	10	235	276	390	485
		30	226	298	404	539
		60	219	277	364-509	364-509
PVB17Fe	17	10		267	378-495	378-495
		30		250	375-563	375-563
		60	226	254	401-546	401-546

#### 4.4.1.2 Efecto de la concentración nominal de hierro

La Figura 4.27 corresponde a los espectros de absorción de las películas híbridas para los tres espesores estudiados. Se compara el efecto de incrementar la concentración nominal de hierro (0%, 11%, 14% y 17%) de las películas. La banda de absorción correspondiente a la transición interbanda entre los orbitales 2p del oxígeno y 3d del hierro muestra un desplazamiento hacia longitudes de

onda más grandes al aumentar el contenido de hierro. Este comportamiento puede estar asociado al incremento en el tamaño de las partículas [84]. Por otra parte, al comparar la forma de los espectros de absorción para las películas de PVB puro y las híbridas de PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se identifica que, al incrementar el contenido de hierro, las bandas de absorción se atenúan. Esto se debe a que la dispersión de la luz ésta presente, y dicho fenómeno está relacionado con la rugosidad de la superficie, las imperfecciones y la formación de aglomerados en la matriz polimérica debido a las nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observa también en los espectros de las Figuras 4.27 (a-c) que, en las primeras dos bandas de absorción del PVB11Fe y del PVB14Fe, al menos para los espesores de 10 µm y 30 µm, la forma de las curvas experimentales no cambia de manera importante. Sin embargo, para mayores espesores y para el caso de las muestras de PVB17Fe incluyendo todos los espesores, las bandas de absorción se atenúan. En el caso particular de la muestra PVB17Fe, al ser la concentración de Fe más elevada, puede considerarse que la respuesta obtenida debido a la absorción de energía se debe principalmente a las nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y no al PVB [87, 88].



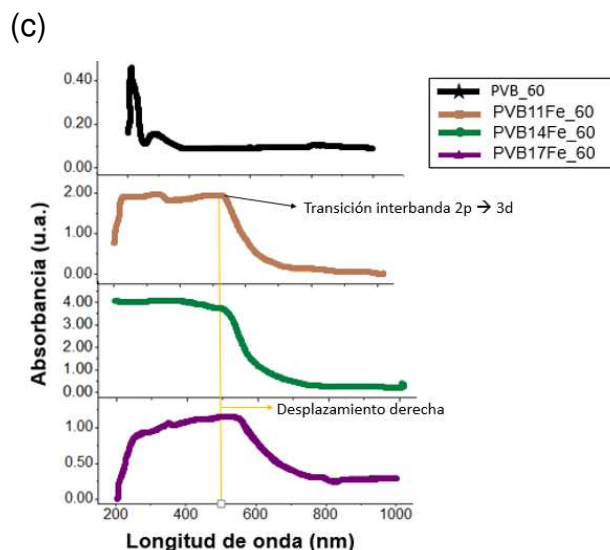


Figura 4.27 Espectro de absorbancia en función de la longitud de onda para las películas de PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a diferentes espesores: a) 10 μm, b) 30 μm, c) 60 μm.

En esta subsección se identificaron las principales bandas de absorción del PVB puro y las diferentes películas híbridas de PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se logró identificar cómo afecta el contenido de hierro en el PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrando un desplazamiento de bandas, asociada a la transición interbanda del oxígeno y del hierro hacia la derecha, es decir hacia longitudes de onda mayores lo que puede deberse a un fenómeno de confinamiento cuántico. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la estimación de la banda óptica prohibida para las películas de PVB y de PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.4.2 Banda óptica prohibida

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos de la banda óptica prohibida (BOP) para las películas de PVB y las diferentes películas híbridas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con las tres concentraciones nominales de hierro y para los tres espesores estudiados. Para este cálculo se utilizó la relación de Tauc, la cual correlaciona el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) con la energía de la banda óptica prohibida ( $E_g$ ) [81, 82]. La relación se observa en la Ecuación (17), donde  $0$  es

una constante,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la luz y  $y$  es una constante que considera una transición directa ( $y = \frac{1}{2}$ ), es decir, la energía de esta banda óptica prohibida permanece sin ningún cambio al inicio y fin de la trayectoria que recorre [22].

$$\alpha h\nu = O(h\nu - E_g)^y \quad (17)$$

De acuerdo con la Ecuación (17), se grafica  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía del fotón  $E = h\nu$ , y la  $E_g$  puede ser determinada extrapolando la parte recta de la gráfica hacia el eje de las abscisas. La Figura 4.28 ilustra este proceso. El resultado obtenido es la banda óptica prohibida de la película PVB\_30, que para este caso fue de 5.409 eV. El mismo método se empleó para las otras muestras o películas restantes (PVB con espesores de 10  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$  y PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para todas las concentraciones nominales de hierro y espesores). Las gráficas correspondientes se encuentran en el Anexo A.

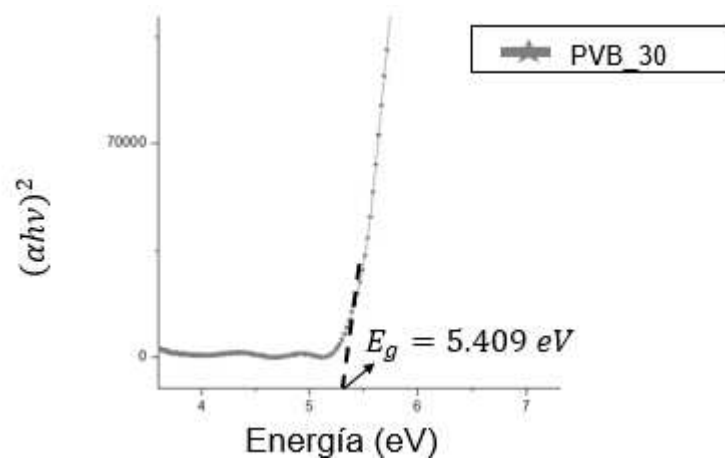


Figura 4.28  $(\alpha h\nu)^2$  vs energía para PVB\_30.

Los resultados obtenidos de la BOP se resumen en la Tabla 4.3. Se observa en esta tabla que, al aumentar el espesor de las películas, la banda óptica prohibida disminuye. Por ejemplo, para el PVB\_10 el valor de BOP es de 5.5 eV, al observar la del PVB\_30 es de 5.409 eV y el PVB\_60 de 5.017 eV, debiéndose

principalmente al incremento de densidad de estados localizados de los electrones. Esto se debe a que el incremento de espesor induce a tener mayor masa y el ordenamiento o acomodo de la estructura es más compacta, imposibilitando la interacción de luz con la estructura interna del material [39].

Adicionalmente, se observa que al incrementar la concentración nominal de hierro, disminuye el valor de la BOP. Este efecto podría ser causado por el fenómeno de confinamiento cuántico [39, 88]. Se puede establecer lo anterior porque, se observó en los resultados de MO, SEM y TEM que el tamaño de las nanopartículas aumenta y existe una mayor tendencia para formar aglomerados al incrementar la concentración nominal de hierro. Entonces, debido a la formación de aglomerados a lo largo de la superficie, la densidad aumenta, disminuyendo la BOP [39].

Tabla 4.3 Banda óptica prohibida de las películas de PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11%, 14% y 17% de Fe), a tres espesores distintos (10 µm, 30 µm y 60 µm).

Nomenclatura del material	Concentración nominal de hierro (%)	Espesor (µm)	Banda óptica prohibida (eV)
PVB	0	10	5.599
		30	5.409
		60	5.017
PVB11Fe	11	10	2.799
		30	2.385
		60	2.019
PVB14Fe	14	10	2.787
		30	2.268
		60	2.125
PVB17Fe	17	10	2.233
		30	1.936
		60	1.811

Se concluye entonces que la BOP disminuye al aumentar el espesor y la concentración nominal de hierro. En la siguiente sección se comentarán los resultados obtenidos para el coeficiente de extinción para todas las películas híbridas sintetizadas.

#### **4.4.3 Coeficiente de extinción**

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el cálculo del coeficiente de extinción el cual se estimó empleando la Ecuación (15) [23], donde  $k$  es el coeficiente de extinción,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción (el cual es función de la longitud de onda y se calcula a partir de los valores de reflexión y transmisión de la luz (UV-VIS o IR) obtenidas para cada muestra empleando la Ecuación (16) y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (15)$$

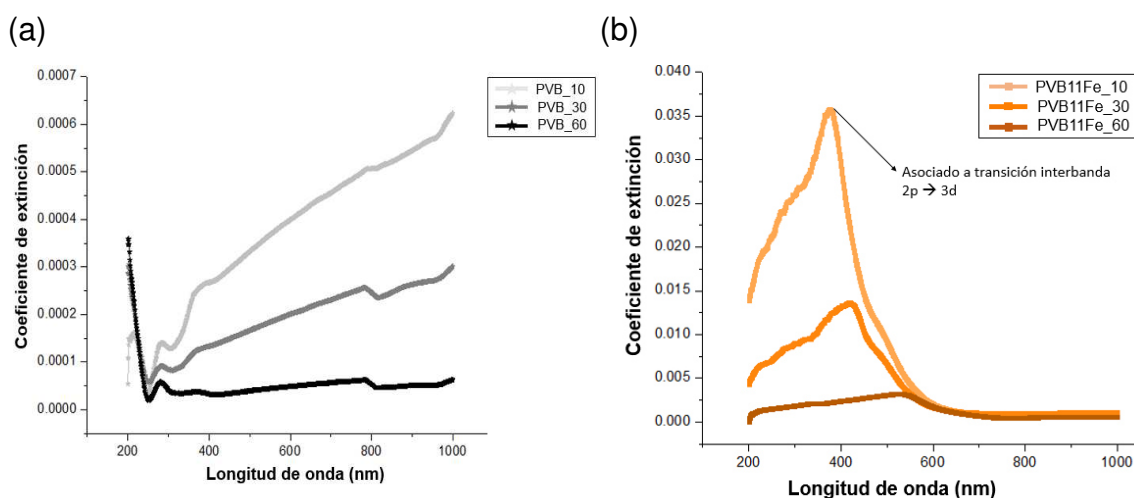
En la primera parte de esta sección se compara el espectro del coeficiente de extinción de la película PVB y el de las muestras híbridas con los tres espesores (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ). En la segunda parte, se describe el efecto de la concentración nominal de Fe sobre los espectros del coeficiente de extinción de las muestras bajo estudio.

##### **4.4.3.1 Efecto del espesor**

La Figura 4.29 corresponde a los espectros calculados para el coeficiente de extinción del PVB puro y las películas híbridas. Se observa de manera general una disminución global del coeficiente de extinción al aumentar el espesor de las muestras. La dispersión de la luz es una posible razón para la manifestación de este comportamiento, puesto que, al aumentar el espesor, también se incrementan las imperfecciones superficiales como rugosidad y poros, entre otros. Anudado a ello, el proceso de casting “multicapa” utilizado puede inducir la

formación de capas intermediarias de aire, provocando dichas dispersiones de luz [90, 9, 921]. En los espectros de la Figura 4.29 (a) se identifica un pico entre 270-280 nm, el cual se relaciona con la absorción por parte de los enlaces conjugados del PVB puro. Ningún otro pico se pudo identificar, lo cual es esperado ya que el PVB no absorbe en otra región del espectro electromagnético.

Continuando con este análisis, en las Figuras 4.29 (b), (c) y (d), además del pico de absorción observado entre 270 nm y 280 nm, también se identifica un pico entre 350y 450 nm, el cual está relacionado con la absorción de las transiciones entre los orbitales  $O^{2-} 2p$  y  $Fe^{3+} 3d$ , y que son característicos del  $Fe_2O_3$ . Este pico se atenúa al incrementar el espesor de la muestra, comportamiento relacionado con la dispersión de la luz. Esto a su vez también está relacionado con la aglomeración de nanopartículas [92, 93].



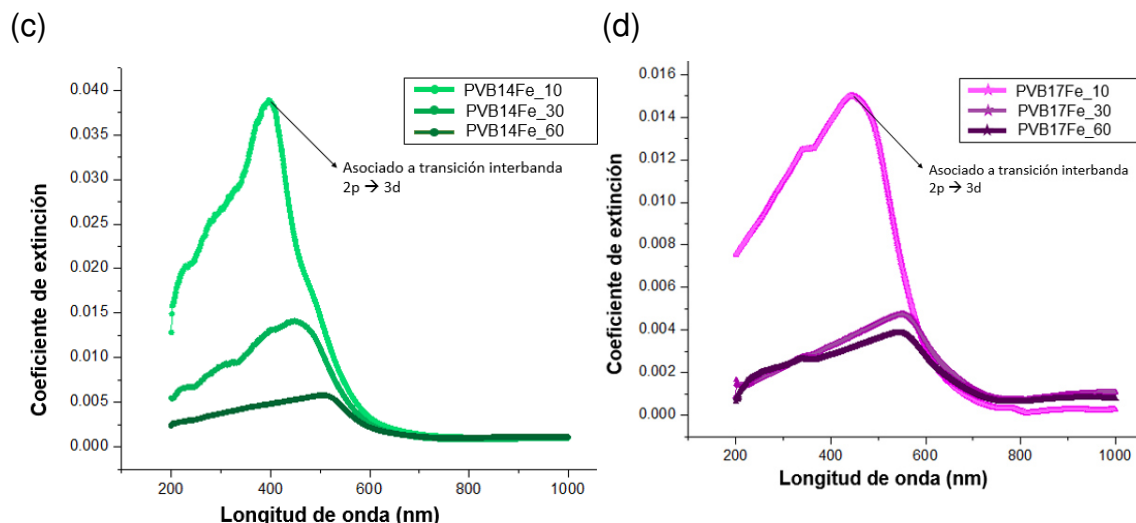


Figura 4.29 Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda a diferentes espesores (10, 30 y 60  $\mu\text{m}$ ) para las diferentes películas: (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe, (d) PVB17Fe.

#### 4.4.3.2. Efecto de la concentración nominal de hierro

La Figura 4.30 muestra el efecto en el coeficiente de extinción de la concentración de hierro para un mismo espesor. Se observa de manera general que, al incrementar dicho contenido, hay desplazamientos hacia la derecha de los picos previamente identificados en la sección anterior; este desplazamiento es hacia longitudes de onda más grandes. Esto se relaciona con el tamaño y forma de las nanopartículas. La frecuencia de vibración para la absorción de energía de la luz es menor para nanopartículas de mayor tamaño, como se ha explicado en la sección de absorbancia [22, 92].



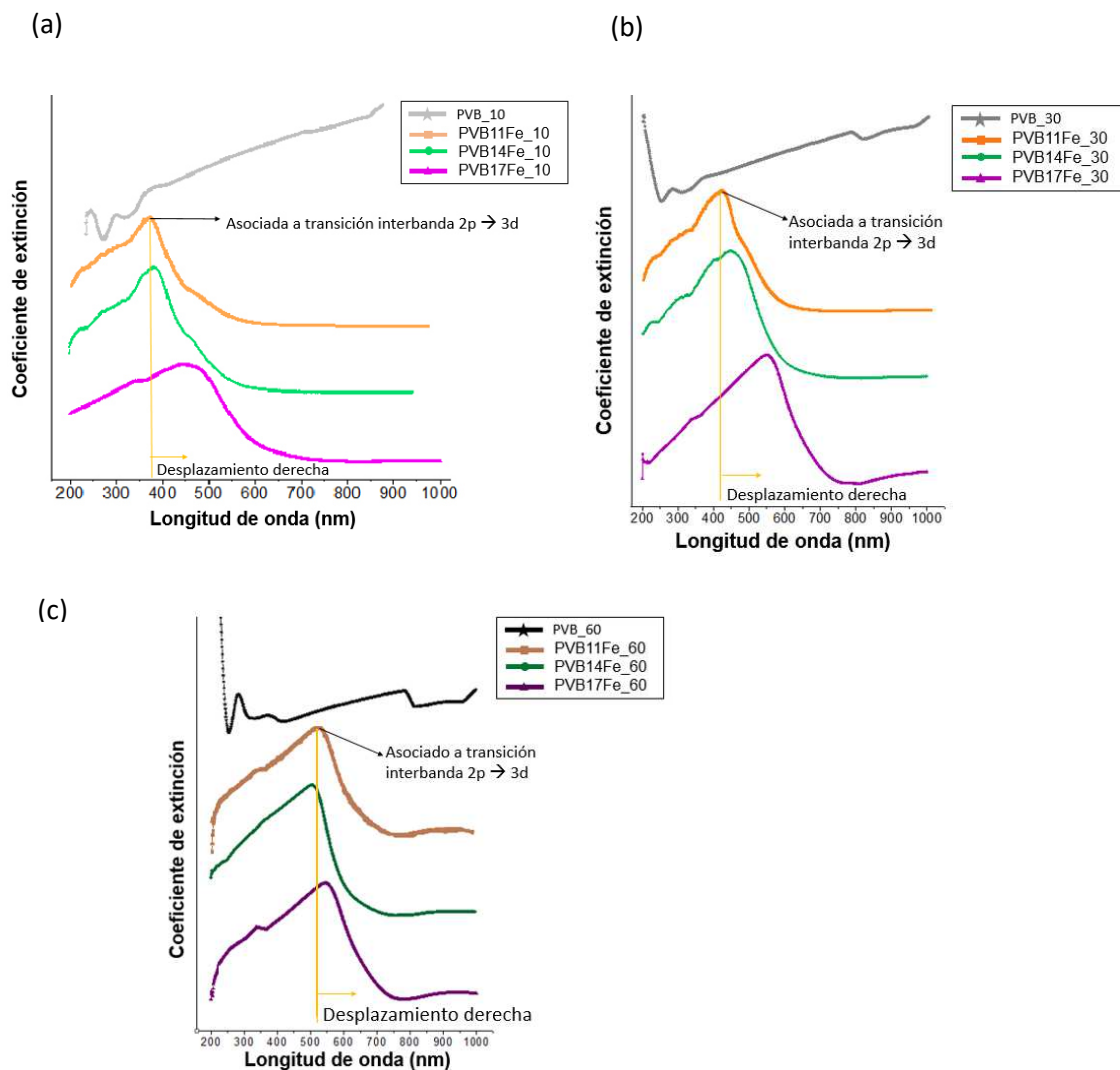


Figura 4.30 Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda observando el efecto del espesor de las películas PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11%, 14% y 17% de Fe) con diferentes espesores: (a) 10 μm, (b) 30 μm y (c) 60 μm.

#### 4.4.4 Índice de refracción

Se presentan los resultados obtenidos para el cálculo del índice de refracción empleando para tal efecto el método Migahed-Zidan-Mahendia [30] descrito en el capítulo 2. El cálculo de los espectros del índice de refracción se llevó a cabo para las películas de PVB puro y para las películas híbridas

PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11%, 14% y 17% de Fe), incluyendo los tres espesores (10 µm, 30 µm y 60 µm).

A partir de los valores de reflexión, transmisión y coeficiente de extinción se calculó el índice de refracción mediante la Ecuación (18) (Método Migahed-Zidan-Mahendia [30]), donde  $n(\lambda)$  es el índice de refracción en función de la longitud de onda  $\lambda$ ,  $r$  es la reflexión corregida,  $t$  es la transmisión corregida, y  $k$  es el coeficiente de extinción.

$$n(\lambda) = \left[ \frac{4r}{(r-1)^2} - k^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{r+1}{r-1} \quad (18)$$

Puesto que la medición de los valores de reflexión y transmisión se obtiene mediante el uso de un espectrómetro UV-VIS en una muestra sólida (película), estos debieron ser corregidos. Esto es porque la configuración que se emplea en la medición de dichos valores es aire + película + equipo: provocando alteraciones en la reflexión propias de dicha configuración. Así, para evitar errores se corrigen con las Ecuaciones (19) y (20).

$$r_{i+1} = \frac{2r_i}{1+tt_i^2} \sqrt{(1+t_i^2)^2 - 4t_i^2 r_i (2-r_i)} \quad (19)$$

$$t = \frac{2t_i}{(1-r_i)^2 + \sqrt{(1-r_i)^2 - 4t_i^2 r_i}} \quad (20)$$

Mediante un método iterativo, se llevó a cabo la corrección de dichos valores calculados (ver Anexo B). Después de obtener estos valores, el resultado se sustituye en la Ecuación (18) y se obtiene el índice de refracción en función de la longitud de onda.

#### **4.4.4.1 Efecto del espesor**

La Figura 4.31 ilustra el índice de refracción en función de la longitud de onda para las películas de PVB y películas híbridas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11%, 14% y 17%

de Fe), para los tres espesores (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ). El índice de refracción disminuye de manera exponencial decreciente al incrementar la longitud de onda, el cual es típico para comportamientos lineales [29]. La Figura 4.31 (a) muestra los espectros del índice de refracción para las películas de PVB puro, en donde en general, dicho valor no varía con el espesor, porque la cristalinidad y homogeneidad de la película no se ve modificada. Entonces, la trayectoria que recorre la luz es prácticamente la misma.

En las Figuras 4.31 (b), (d) y (d) se muestran los espectros del índice de refracción del PVB11Fe, PVB14Fe y PVB17Fe, respectivamente, con los tres espesores (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ). En estas tres figuras, se identifica que, para películas de 60  $\mu\text{m}$ , el valor del índice de refracción aumenta 0.5 veces más que para películas con espesor de 10  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$ . Es posible lo anterior porque, al aumentar el espesor, la densidad de empaquetamiento es mayor, ya que se agrupan y aglomeran las nanopartículas, provocando una densidad alta. Así, como el índice de refracción está relacionado con la velocidad aparente a la cual la luz viaja de un medio a otro, si hay mayor concentración de nanopartículas, la trayectoria que recorrerá la luz será mayor para las más gruesas que para las delgadas (10  $\mu\text{m}$ ). Además de ello, el método de casting “multicapa” provoca la posible acumulación de aire u oxígeno en las capas que conforman una película PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mayor a 10  $\mu\text{m}$ . Entonces, el oxígeno, al ser otro medio, provoca un cambio de dirección de luz y, por ende, un cambio de índice de refracción [49].

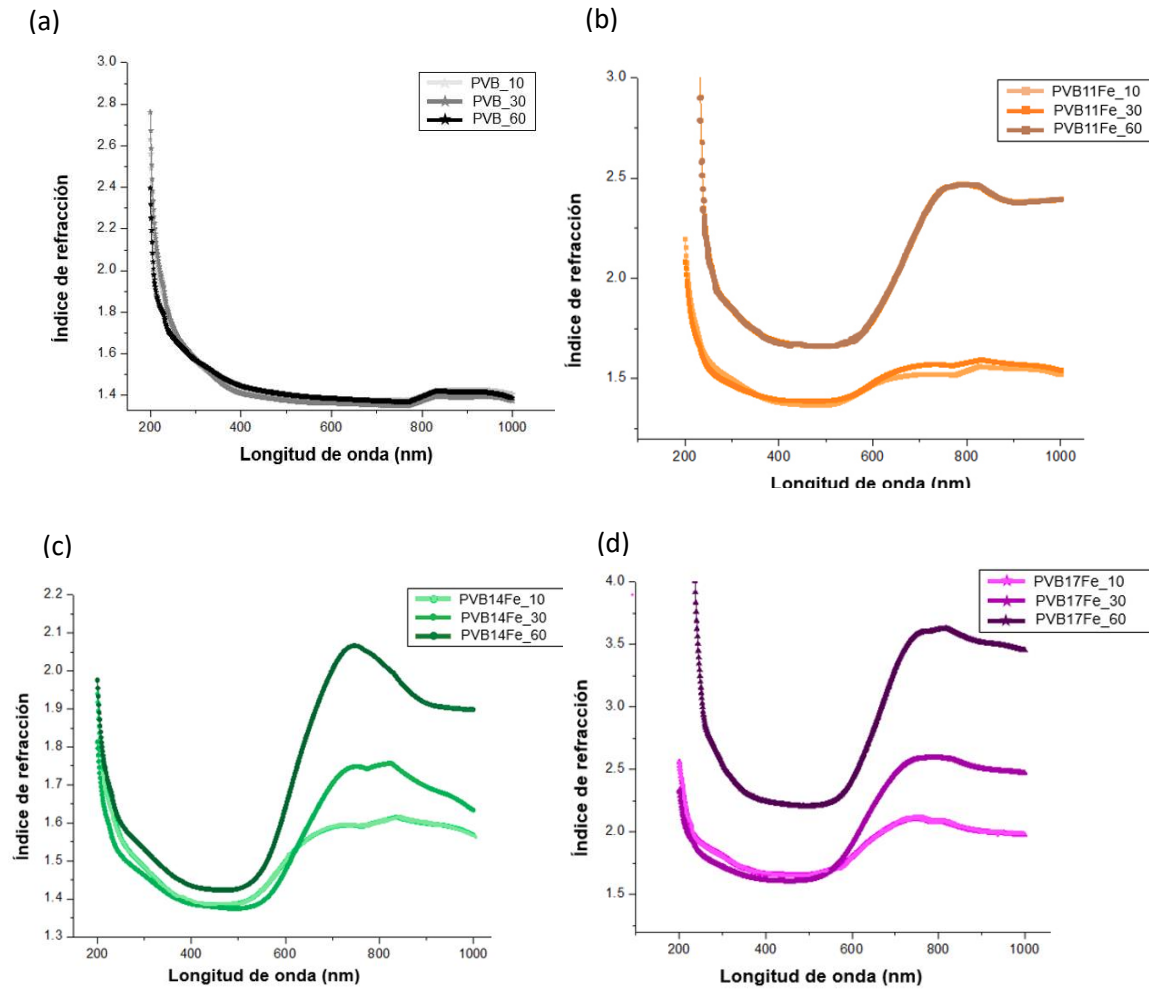


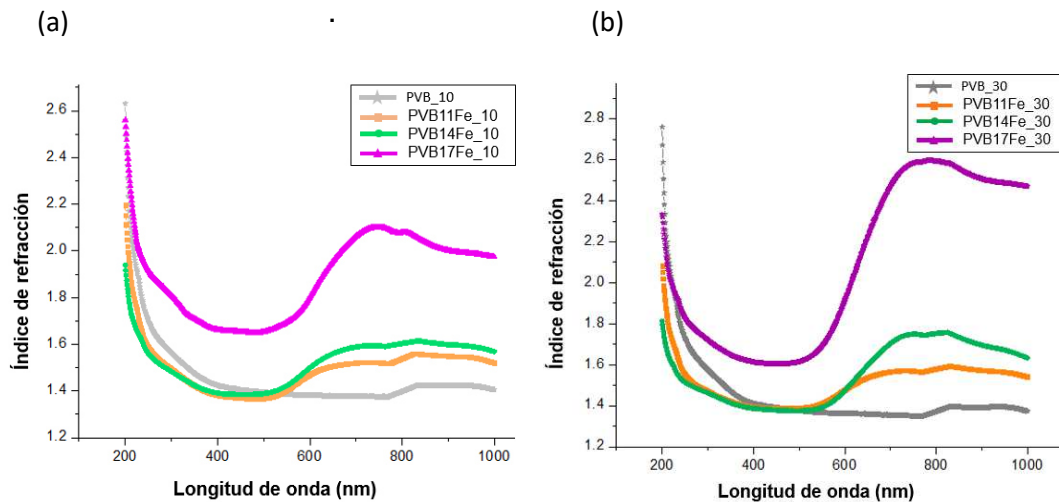
Figura 4.31 Índice de refracción en función de la longitud de onda. Se observa el efecto del espesor (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ) sobre el índice de refracción para las películas: (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe, (d) PVB17Fe.

#### 4.4.4.2 Efecto de la concentración nominal de hierro

La Figura 4.32 presenta una comparación de los espectros del índice de refracción, para muestras con un mismo espesor, entre las películas PVB, PVB11Fe, PVB14Fe y PVB17Fe. Se observa que, en estos espectros, la forma de la curva es similar en todas las muestras entre el rango de longitud de onda

de 700-600 nm. Después, en el rango entre 600 y 800 nm hay una “cresta” para las películas híbridas. Esta “cresta” se asocia a la presencia de nanopartículas de óxido de hierro [39]. Aunado a lo anterior, se observa un incremento del índice de refracción al aumentar la concentración nominal de hierro en las películas. Es posible lo anterior porque, por ejemplo, las películas PVB11Fe poseen menor cantidad de nanopartículas en comparación con PVB14Fe y PVB17Fe. Entonces, la distribución de las nanopartículas es prioritariamente uniforme con presencia de huecos. Debido a que, la cantidad de nanopartículas es menor, el arreglo en la estructura tiene una baja densidad, proveyendo una trayectoria más corta en comparación cuando la densidad es alta, dando como resultado, un índice de refracción más bajo [29]. Así, al aumentar la concentración nominal de hierro, la densidad de empaquetamiento aumenta y, por lo tanto, la trayectoria que recorre la luz es más larga y el índice de refracción es más grande [28, 94].

En conclusión, con lo anterior se establece que el índice de refracción aumenta al incrementar el espesor y la concentración nominal de hierro. Además, la presencia de nanopartículas en la matriz polimérica es evidente por el cambio en la curva de índice de refracción del PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



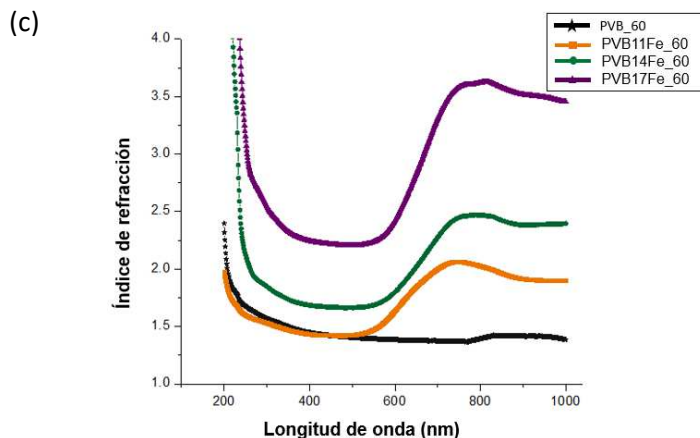


Figura 4.32 Índice de refracción en función de la longitud de onda para las películas de PVB y PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (11%, 14% y 17% de Fe) con espesor: (a) 10  $\mu\text{m}$ , (b) 30  $\mu\text{m}$ , (c) 60  $\mu\text{m}$ .

Como comentario final, se pueden obtener mediciones experimentales de las propiedades ópticas de las películas híbridas estudiadas con ayuda de un solo equipo (UV-VIS). Así, con valores de reflexión y de transmisión de la luz, se obtuvieron cálculos de la absorbancia, la banda óptica prohibida, el coeficiente de extinción y el índice de refracción.

En el siguiente capítulo se presentará la fabricación de un sensor infrarrojo empleando la película híbrida PVB14Fe\_30, el cual se concretó al visualizar los resultados obtenidos de absorbancia, banda óptica prohibida e índice de refracción.

# CAPÍTULO 5

## Sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Debido a los interesantes resultados obtenidos a partir de la caracterización óptica del material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (transmisión de la luz en la región IR; índice de reflexión alto, superior a 2) y basándose también en una búsqueda de información en la literatura, se optó por fabricar un sensor de gas infrarrojo cuyo elemento sensible es la película híbrida magnética. Este capítulo presenta, primeramente, algunas generalidades sobre los sensores de gas (tipos, funcionamiento, características, etc.). Enseguida se abordan aspectos generales de los sensores infrarrojos. Finalmente, se describe y discute el primer y el segundo prototipos desarrollados para el sensor de gas propuesto.

### 5.1 Introducción: sensores de gas

Un sensor de gas es un dispositivo compuesto de materiales de detección activa (es decir, que cambian ante un estímulo externo) en conjunto con una señal transductora (aquella que convierte señales físicas como presión o brillo, en señales eléctricas). Este sensor puede detectar y cuantificar gases tóxicos, explosivos, inflamables, etc. [98]. Por ello, el diseño y el desarrollo de nuevos sensores para gas han sido atractivos para áreas como monitoreo ambiental, seguridad doméstica, seguridad pública, aplicaciones automovilísticas, acondicionamiento de aire en aviones, etc. [99, 100, 101]. Es importante tomar en cuenta que para fabricar un sensor se deben considerar diversos factores. Entre estos factores se encuentra el material con el que se debe fabricar dicho

sensor, las condiciones donde será utilizado y el tipo de gas que se detectará. Algunas consideraciones extras para su desarrollo son [102]:

- 1) Sensibilidad: concentración mínima que puede ser detectada.
- 2) Selectividad: capacidad del sensor de detectar un gas en específico.
- 3) Tiempo de respuesta: tiempo que tarda el sensor en detectar el gas.
- 4) Reversibilidad: el material que es censado debe poder regresar a su estado original después de la detección.
- 5) Costo de fabricación: el costo-beneficio del material empleado para desarrollar un sensor de gas.

Dentro de la clasificación de los diferentes tipos de sensores de gas que se pueden encontrar en el sector industrial, se pueden diferenciar entre ellos, tomando en consideración la función o aplicación de dicho sensor: eléctricos, químicos, ópticos, etc.

El mecanismo de detección de los sensores eléctricos se fundamenta en las variaciones de su resistencia eléctrica al estar en contacto con el gas; por ejemplo, los polímeros conductores, polímeros conductores/nanopartícula metálica (PANI/Ag, Pd/PANI, PANI/Ag/Nafion), entre otros. Estos tipos de sensores eléctricos detectan principalmente alcoholes alifáticos (*e.g.* metanol, etanol, propanol, butanol), y óxidos nitrosos ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , etc) [103].

Para el caso de los sensores químicos, su mecanismo se basa en la variación de su conductividad térmica, la cual es causada por la absorción de oxígeno y la reacción de oxígeno con el gas [104]. Los materiales utilizados son los fabricados por semiconductores de óxido-metal ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ce/CoFe}_2\text{O}_4$ ), óxidos semiconductores ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ), nanotubos de carbono, grafeno reducido con semiconductores, entre otros [98, 99, 100, 103, 105], para censar gases como hidrógeno, óxido de nitrógeno, ácido sulfúrico, metano, etanol, amonio, acetona.

Los sensores ópticos se basan en el cambio de alguna de sus propiedades ópticas (índice de refracción, reflexión, transmisión y/o absorción de un rango o



longitud de onda del espectro electromagnético) al estar en contacto con el gas a detectar; por ejemplo, los interferómetros son un tipo de estos sensores. Dentro de los materiales que se emplean tradicionalmente para la fabricación de sensores ópticos se encuentran las fibras ópticas con zeolita, polidimetilsiloxano (PDMS), poly-4-vinilpiridina (P4VP), polianilina, etc. Algunos gases que detectan son nitrobenzono, amonio, compuestos orgánicos volátiles (*e.g.* tolueno, clorobenceno, isopreno) [106, 107, 108]. En comparación con los otros sensores, las principales ventajas de los sensores ópticos es que son de control remoto fácil, volumen pequeño de operación y con bajo nivel de ruido [106, 108].

Para detectar un solo tipo de gas (ej. etanol) se pueden utilizar diferentes tipos de sensores, tales como, un sensor eléctrico, químico y/o óptico. De allí la importancia de tomar en cuenta para su fabricación, el costo del sensor y las necesidades acorde al ambiente de trabajo donde se realizará la detección del gas, para de esta manera decidir cuál es el tipo de sensor que es más apropiado. Así, en este trabajo de tesis, se optó por desarrollar un sensor óptico que emplea luz en la región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético, llamados también sensores infrarrojos (IR).

El funcionamiento de los sensores IR se basa en el cambio del índice de refracción, la absorción, la reflexión y/o la transmisión de luz IR en presencia del gas a detectar [107]. Una de las características de los sensores IR es su selectividad y alta sensibilidad, además de la capacidad de trabajar a temperatura ambiente [102], la cual es una de las más importantes porque, en los sensores eléctricos y químicos, el censado del gas debe ser a temperaturas superiores a 150 °C. En este trabajo de investigación, la detección del gas se debe llevar a cabo a temperatura ambiente. En la Tabla 5.1 se describen las partes que conforman un sensor IR, algunos factores que afectan su censado y las principales ventajas en la utilización este tipo de sensor.

Tabla 5.1 Sensores infrarrojos, partes que lo conforman, factores que desfavorecen su funcionamiento y ventajas de este sensor.

Partes	Parámetros por controlar	Ventajas
Fuente infrarroja: proporciona la luz IR	La temperatura: es importante para el control relacionado a la condensación de vapor, causando posibles daños en el material, como oxidación.	El tiempo de respuesta es relativamente rápido (50 segundos).
Material activo: material que provee un cambio en sus propiedades ópticas al contacto con el gas.	La humedad del ambiente: en grandes cantidades, puede generar corrosión y contaminación en el detector IR.	Contaminación baja.
Detector de infrarrojo: convierten la energía de la luz IR en señales eléctricas para medir el cambio en el ambiente.	La sensibilidad del sensor: está relacionada al cambio en las propiedades ópticas que el sensor pueda tener.	Es independiente del área de confinamiento del gas.
	El tiempo de vida: la durabilidad del sensor.	

En general, los sensores IR son ideales para operar a temperatura ambiente, en espacios amplios, así como para censar gases provenientes de algún proceso combustión o algunos alcoholes. Su principal ventaja sobre los demás es su facilidad de uso [102].

Tomando en consideración que el sensor desarrollado en este trabajo de tesis es a base de nanopartículas de óxido de hierro, se ha encontrado en la literatura que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es un material empleado para la fabricación de sensores eléctricos, químicos y, en específico ópticos, por ejemplo, sensores IR. El uso del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como un tipo de sensor óptico IR se debe a su estabilidad y durabilidad,

considerando su operatividad a temperatura ambiente, así como también por la reactividad que posee con alcoholes como el etanol [109, 110, 111]. Por otro lado, el PVB se ha empleado como sensor de presión, de vapor de gases como el propanol, y de etanol a temperatura ambiente [112, 113]. Por ello, en este trabajo se establece que el material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser utilizado en forma de película como un elemento que puede censar un gas; puesto que, de acuerdo a lo comentado en los párrafos anteriores, el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un buen candidato para censar alcoholes, tales como etanol.

En la siguiente sección, se describen los resultados preliminares obtenidos a partir del prototipo N° 1 del sensor IR de gas propuesto, utilizando el material híbrido. De acuerdo con nuestros resultados el PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un material con potencial aplicación para censar alcoholes, en especial el etanol, a temperatura ambiente, con un tiempo de respuesta relativamente corto (> 60 segundos).

## **5. 2 Prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Se fabricó un primer prototipo de sensor IR para validar que el material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es útil al censar el gas etanol. Posteriormente, se diseñó un segundo prototipo, incluyendo correcciones en la configuración del circuito eléctrico y utilizando un espacio cerrado, donde se llevó a cabo el censado y así poder analizar el comportamiento del nuevo prototipo de sensor IR y el material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.






En la primera sección, se describen los componentes del sensor propuesto. Posteriormente, se describe el principio de funcionamiento; así como las pruebas realizadas y, por último, los resultados obtenidos.





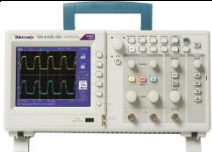
### **5.2.1 Componentes del prototipo N° 1**

El prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consta de un emisor de luz IR (LED emisor IR), un detector IR (LED detector IR) y una fuente de energía que

alimenta al LED emisor IR (fuente de voltaje). Además, para validar el funcionamiento del circuito, se conectó en paralelo “un led” con luz de color blanca. En la Tabla 5.2 se describen de manera resumida los materiales empleados para la evaluación del sensor de gas. La Figura 5.1 ilustra dicho prototipo, señalando las partes mencionadas en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Componentes del prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nomenclatura	Nombre	Foto	Descripción, característica y función
LED emisor IR	LED emisor IR		Permite emitir una luz infrarroja ( $\approx 940$ nm)
LED receptor IR	LED receptor IR		Recibe la luz IR ( $\approx 940$ nm).
Fuente de voltaje	Fuente de voltaje (5V)		Fuente Perkimer. Alimenta voltaje al LED emisor IR
LED de luz blanca	LED de luz blanca		LED comercial. Permite verificar que el sensor está encendido.
Multímetro	Multímetro		Multímetro Fluke. Mide el voltaje entregado por el LED receptor IR.

Etanol	Gas: etanol ( $C_2H_7OH$ )		Gas empleado para ser censado.
PVB14Fe_10	Material híbrido PVB/ $Fe_2O_3$		( $1 \times 1 \times 0.001 \text{ cm}^3$ ). Censa el gas etanol.
Contenedor de etanol	Contenedor de etanol. (Volumen: 2 ml)		Recipiente de plástico. Útil para depositar etanol líquido en un contenedor.
Caja de cartón	Caja de cartón		Restringe en esa área el contenido de etanol.
Osciloscopio	Osciloscopio		Recopilar los datos de voltaje a través del tiempo.

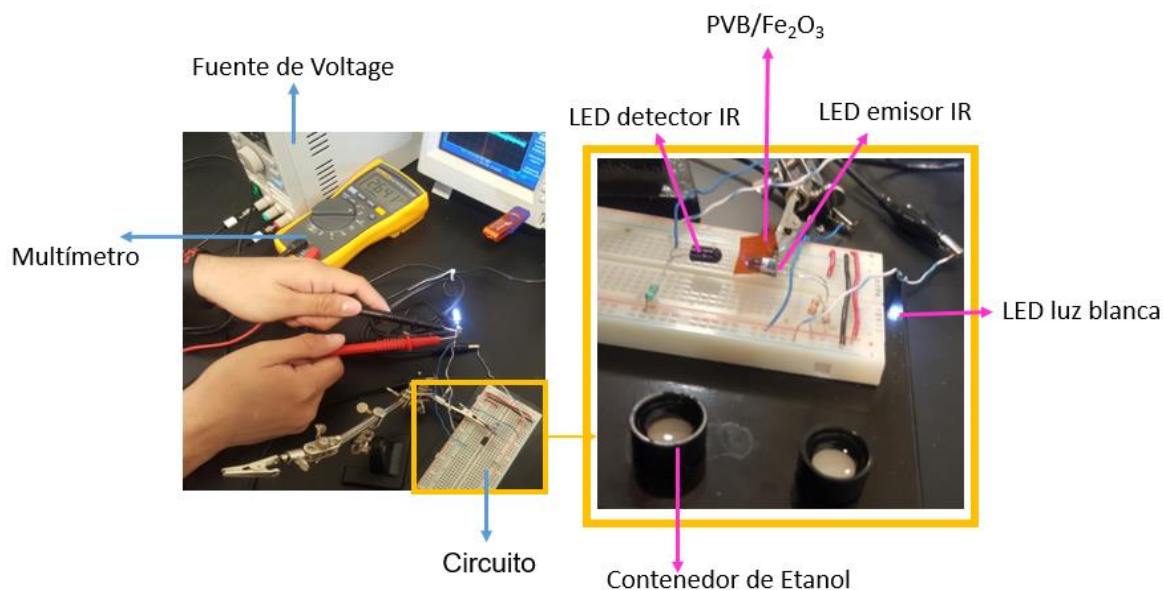


Figura 5.1 Prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Partes principales que lo conforman.

### 5.2.2 Principio de funcionamiento del prototipo N° 1

En esta parte del trabajo experimental, el gas es entregado al ambiente por medio de un proceso de convección natural. Además, la caja empleada (Figura 5.2) se mantiene cerrada durante el proceso de censado. La imagen que muestra toda la configuración del prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa en la Figura 5.2; en ella se distinguen la fuente de voltaje, el osciloscopio, la caja de cartón (donde se delimita el área en el cual el etanol ocupa el espacio) y el circuito eléctrico empleado para censar el gas.

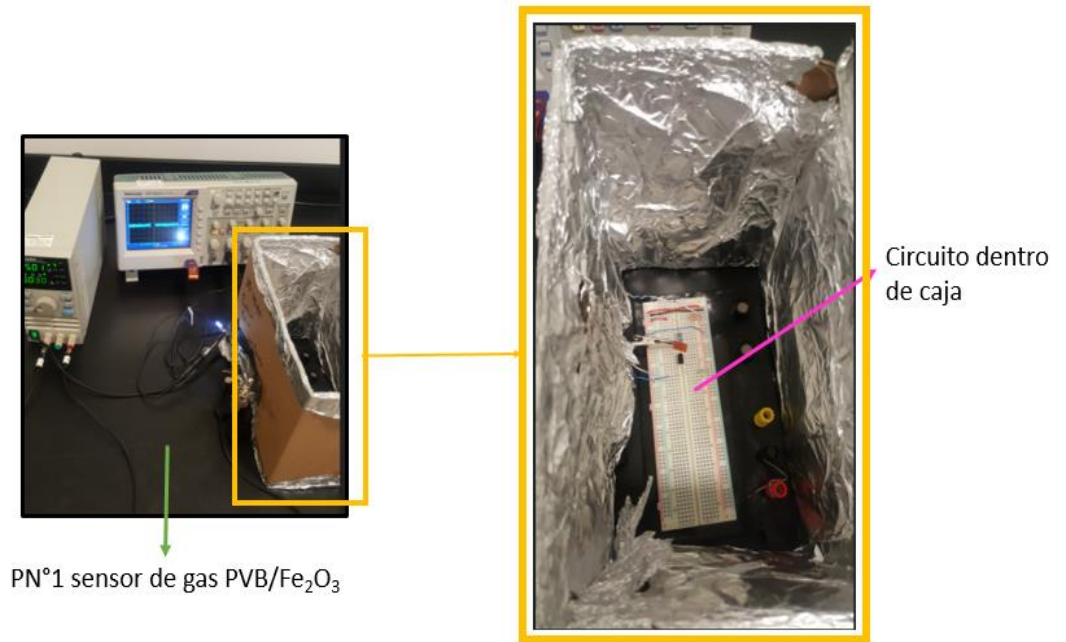
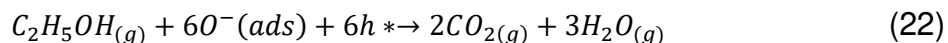


Figura 5.2 Prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Este prototipo, como se mencionó anteriormente, se basa en un sensor IR, el cual, mide el cambio en la absorción o transmisión de la luz IR al estar en contacto con el gas que se desee detectar. Específicamente, en este trabajo de tesis se hace incidir un haz IR (empleando un LED emisor IR) sobre una película de PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una atmósfera de aire y/o etanol a temperatura ambiente y se observa el cambio en la intensidad de la transmisión de la luz IR. Esto es posible por los dos factores siguientes:

- El material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transmite la luz IR en un 86% con una longitud de onda  $\approx 940$  nm, a temperatura ambiente y atmósfera de aire (la cual es la longitud de onda proporciona por el LED emisor IR)
- De acuerdo con lo reportado en la literatura, las nanopartículas de óxido de hierro proporcionan un área determinada para que el etanol reaccione con el oxígeno del aire (en forma de ion, debido al óxido de hierro) [98], provocando un cambio en la intensidad de la transmisión de la luz IR. Las

Ecuaciones (21) y (22) describen la secuencia de reacciones propuestas [98] donde  $h^*$  es el par del electrón para tener una ecuación balanceada:



La señal óptica (cambio de la intensidad de la transmisión de luz IR) se transforma a señal eléctrica midiendo el voltaje entregado por el LED receptor IR. El esquema de la Figura 5.3 ilustra este proceso, en donde la primera etapa consiste en suministrar voltaje al LED emisor IR; posteriormente se debe adicionar el gas y, por último, medir el cambio de la intensidad en la transmisión de la luz IR.

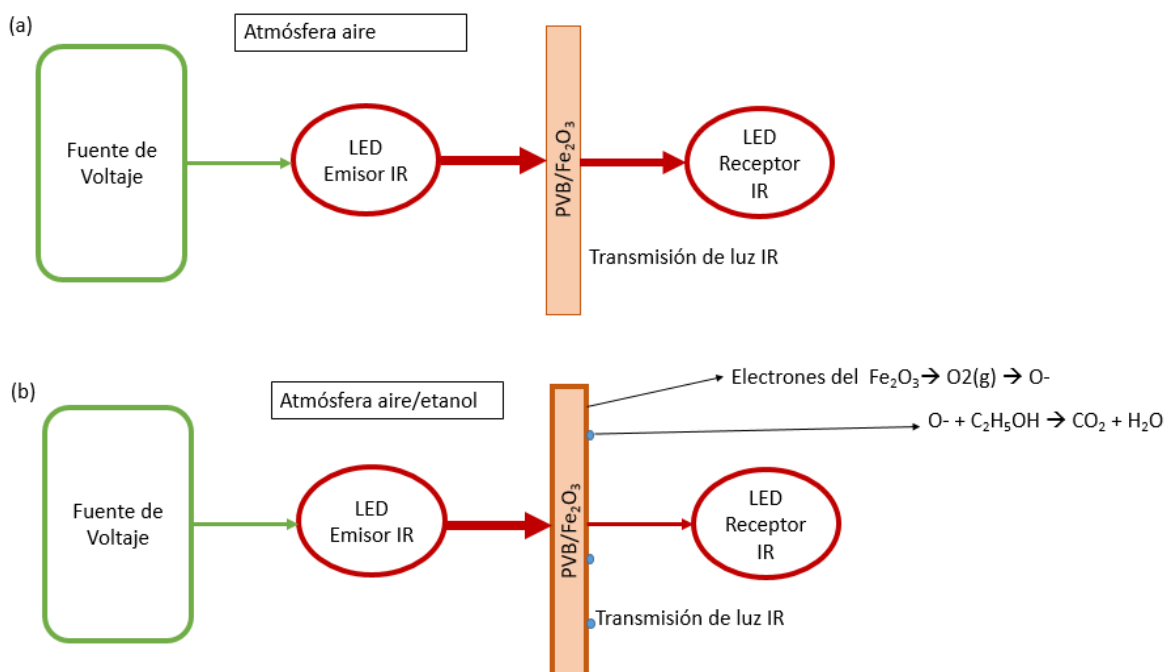


Figura 5.3 Esquema de funcionamiento del prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) atmósfera de aire, (b) atmósfera de aire/etanol.

Como se mencionó anteriormente, en el segundo factor, la intensidad de la transmisión de la luz IR con etanol es menor que con el aire. Esto es porque el



etanol reacciona con el oxígeno en forma de ion, proporcionado por las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El resultado es una menor concentración de etanol en el ambiente, lo que conlleva a una menor transmisión de luz IR [99, 110]. Así, este es el principio de funcionamiento del prototipo N° 1 para detectar la presencia de alcohol en el aire. En los siguientes párrafos se presentan los resultados obtenidos.

### **5.2.3 Pruebas al prototipo N° 1**

Para validar el funcionamiento del prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se llevó a cabo la siguiente experimentación:

- 1) Se validó la estabilidad del circuito a temperatura ambiente y con atmósfera de aire. Para ello, se midió el voltaje que entregaba el LED receptor IR a través del tiempo. Entonces, esta prueba se realizó sin incluir etanol o la película PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- 2) Se observó la estabilidad del circuito a temperatura ambiente y con atmósfera de aire/etanol. Se midió el voltaje del LED receptor IR a través del tiempo. Nuevamente, en esta prueba no hay película PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- 3) Se reconoce que la película PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es buen elemento activo para el sensor de gas. Para ello se midió el voltaje a través del tiempo entregado por el LED receptor IR en una atmósfera de aire/etanol y con una película de polietilen naftalato (PEN, puesto que es un polímero transparente, no contiene nanopartículas y presenta un espesor similar a la película híbrida). Se comparó con el PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  comprobando que éste último es la opción ideal.
- 4) Se midió, observó y discutió el comportamiento del prototipo N° 1 a temperatura ambiente, en una atmósfera de aire/etanol y con la película de PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En el prototipo N° 1 de sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se mide el voltaje del LED receptor IR a través del tiempo. Puesto que el etanol se libera por convección natural, el voltaje cambiará al pasar el tiempo.

Cada resultado se muestra y analiza en la sección de resultados, la cual se describe a continuación.

#### 5.2.4 Resultados del prototipo N° 1

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.3. La película de material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que fue seleccionada para la validación, es la que contiene una concentración nominal de hierro de 14% y un espesor de 10 micrómetros (PVB14Fe\_10). Las medidas de esta película fueron 1 × 1×0.001 cm<sup>3</sup>. Para efectos de comparación se utilizó una película polimérica sin nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este polímero fue una película de PEN. El etanol fue colocado en charolas y liberado mediante convección natural. Después de 60 minutos las partes por millón volumen de etanol fueron de aproximadamente 74.4 (ppm<sub>v</sub>) (ver Anexo D para su cálculo). Además, los resultados obtenidos muestran que el tiempo de estabilización del circuito fue de alrededor de 20 minutos. Por lo tanto, la primera medida se realiza después de este tiempo.

Tabla 5.3 Pruebas realizadas al prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Prueba	Película	Atmósfera	Nomenclatura
1	Sin película	Aire	Aire
2	Sin película	Aire/etanol	Etanol
3	PEN	Aire/etanol	PEN + Etanol
4	PVB14Fe	Aire/etanol	PVB14Fe + Etanol

La Figura 5.4 muestra el voltaje del LED receptor IR en función del tiempo para las 4 pruebas. El voltaje para las primeras tres pruebas (Aire, Etanol y PEN + Etanol) se encuentra entre 28 a 30 mV; mientras que, para la cuarta prueba, es

decir, para PVB14Fe + Etanol, este rango es de 25 a 27 mV. Esto se debe a que el PVB14Fe<sub>10</sub> transmite menos la luz IR que el aire, etanol y PEN [114].

La primera prueba se realizó para validar la estabilidad del circuito. Se observa que, al pasar el tiempo, el voltaje incrementa y permanece casi constante después del minuto 30. Este resultado, es esperado porque se requiere que el cambio en la transmisión de la luz IR y, por consiguiente, el cambio en el voltaje sea debido al etanol y al PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una posible razón de porqué existe variación en el voltaje al inicio, es por la escasa protección del ruido eléctrico causado por el ambiente en el circuito.

La segunda prueba corroboró la estabilidad del circuito con etanol en la atmósfera. Se visualiza que al inicio de la prueba el valor del voltaje ( $V = 30.4$  mV) es similar a la prueba uno ( $V = 30.3$  mV). Esto puede ser porque hay una mayor concentración de aire que de etanol y, por lo tanto, la transmisión de luz no se ve afectada. Al minuto 30 este voltaje decae hasta 29.05 mV y permanece constante durante 20 minutos; al pasar 10 minutos más (minuto 60), el valor del voltaje aumenta. Esto es posible debido a que se modifica el equilibrio líquido-vapor del etanol por la irradiación que la luz IR puede provocar en las moléculas de etanol, proporcionándoles la energía suficiente para romper la barrera del equilibrio. Así se muestra que el etanol puede permanecer constante a lo largo del tiempo.

En la prueba tres se presentan el comportamiento del PEN en una atmósfera de etanol. Se observa que al inicio de la medición ( $\approx 20$  min) el voltaje no varía; sin embargo, para el minuto 45 cambia de 29.59 mV a 29.87 mV; identificando otra caída de voltaje en el minuto 60 ( $V = 20.06$  mV). Esto porque, de la misma manera que la prueba dos, se modifica el equilibrio líquido-vapor. Puesto que el cambio de voltaje, al inicio y al final de la prueba, fue de 0.53 mV, se considera que no es un buen candidato para censar el gas etanol, ya que el cambio o la sensibilidad es pequeña. Entonces, estos resultados fortalecen la idea de que no se puede utilizar cualquier tipo de película para censar el gas etanol.

Para la prueba cuatro, el comportamiento de la curva del PVB14Fe\_10 es similar a la prueba aire o PEN + etanol, en la cual, al pasar el tiempo, el voltaje desciende. Sin embargo, la caída de voltaje para esta prueba fue de aproximadamente 1 mV ya que, a los 20 minutos de tiempo, el voltaje fue de 26.23 mV y a los 60 minutos fue de 25.044 mV. Lo cual no sucedió para la prueba PEN + Etanol. Así, de manera general el cambio de voltaje es menor a uno para la prueba de aire, aire + etanol y PEN + etanol, probando que el material híbrido es un buen material activo para el censado del gas estudiado.

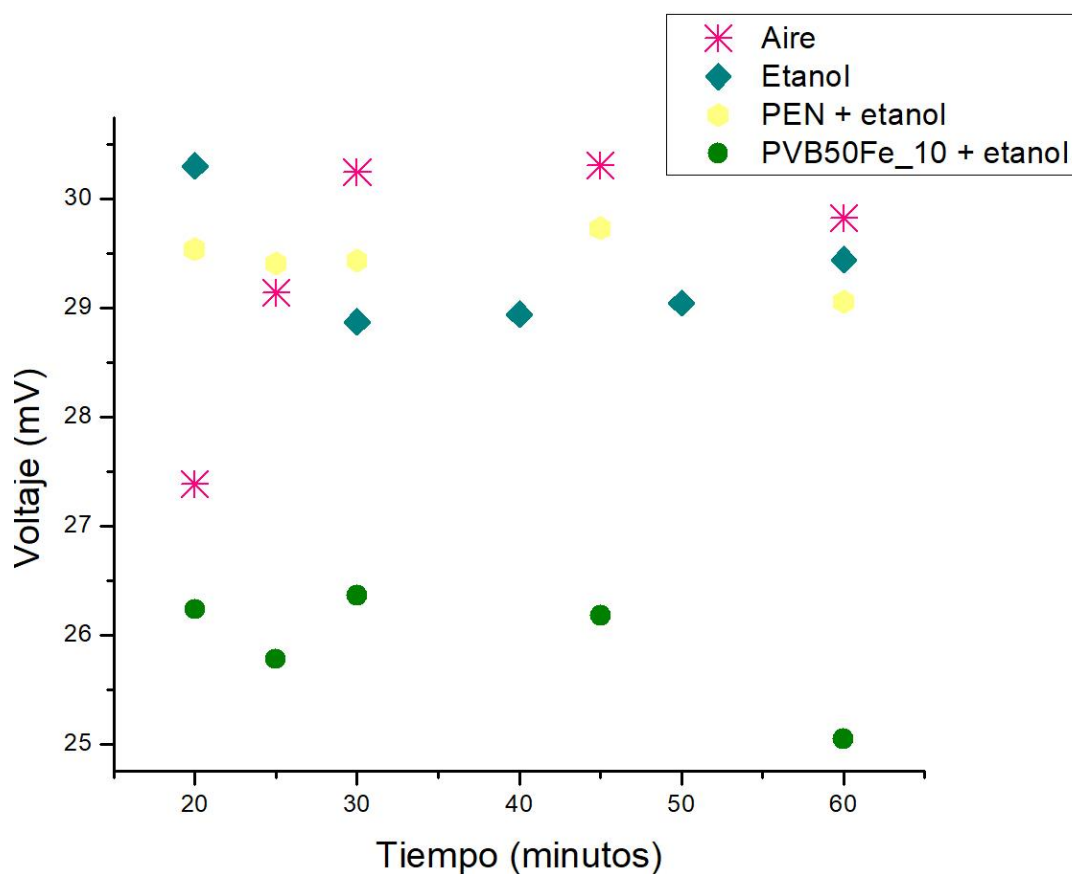


Figura 5.4 Voltaje en función del tiempo para las cuatro pruebas realizadas al prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Estos resultados motivaron a seguir estudiando el comportamiento del sensor de gas etanol. Para ello se construyó un nuevo circuito al que se le incluye

un reductor de ruido producido por el propio circuito, además se fabricó una caja de acrílico para tener una visualización del espacio de trabajo, el circuito de trabajo y también reducir el área donde se contiene el gas etanol. En la siguiente sección se discuten los resultados obtenidos.



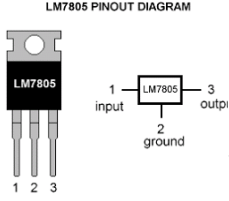


## **5.3 Prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**







El prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se elaboró a fin de obtener resultados del censado de gas etanol, pero evitando problemas con la estabilidad del circuito mostradas para las pruebas 1 y 2 del prototipo N° 1. Para ello, se adicionó al circuito una corrección de ruido. Además, se utilizó también una caja de acrílico para tener una visualización del espacio de trabajo, el circuito de trabajo y reducir el área donde se contiene el gas etanol. Esta nueva versión del prototipo se elaboró con la colaboración de dos estudiantes de ingeniería de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), UANL. El nuevo diseño del prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los resultados obtenidos son discutidos en las siguientes subsecciones.





### **5.3.1 Componentes del prototipo N° 2**

El prototipo N° 1 se compone principalmente de una fuente de voltaje, un LED emisor IR, un LED receptor IR y una película híbrida (PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Sin embargo, para rectificar y regular el ruido proveniente del circuito y posiblemente del ambiente se adicionaron más componentes, los cuales se resumen en la Tabla 5.4. En comparación con la Tabla 5.2, se cambia la fuente de voltaje, el contenedor del etanol, la caja donde se coloca el circuito del sensor de gas y en este prototipo no se usa el osciloscopio.

Tabla 5.4 Componentes del prototipo N° 2 sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su descripción principal.

Nomenclatura	Nombre	Foto	Descripción, característica y función.
Placa fenólica	Placa fenólica		Placa fenólica de cobre, de medida 10 × 10 cm <sup>2</sup> . Se emplea para la soldadura de componentes del circuito.
C1	Capacitor electrolítico de 270 µF		Regula el voltaje de entrada al rectificador LM7805 a 8 V, evitando cualquier variación de voltaje.
U1	Componente rectificador LM7805 con su respectiva conexión		Este componente representa el segundo componente del circuito rectificador. Arroja un voltaje sin variación de 5 V para alimentar al LED emisor IR.
C2	Capacitor cerámico de 0.33 µF		Representa el último componente del circuito rectificador, el cual eliminará las últimas variaciones de voltaje presentes en la salida del rectificador. LM7805, arrojando una señal casi constante.
J2, J3, J4 y J5	Conectores tipo banana		Los conectores serán empleados para medir el voltaje entregado al LED emisor IR y el voltaje arrojado LED receptor IR.

R1 y R2	Resistencia de $330\Omega$		<p>Dos resistencias son colocadas. La primera en serie al LED emisor IR y la segunda en serie al LED IR emisor.</p> <p>Se encargará de limitar la corriente que pasará por el circuito para evitar que se fundan los LED IR y el LED de luz blanca.</p>
D4	LED emisor IR		El componente permitirá emitir una luz infrarroja $\approx 940$ nm.
D2	LED receptor IR		Recibe la luz IR de $\approx 940$ nm.
	LED de luz blanca		LED comercial. Permite verificar que el sensor está encendido.
Caja de acrílico	Caja de acrílico		La caja de acrílico delimita el área donde el etanol esté presente.
Charola de etanol	Charola de etanol		Recipiente donde el etanol se coloca.

Fuente de voltaje	Fuente de Voltaje		Fuente BK precision 9152. Alimenta con 8 V al capacitor electrolítico 42 $\mu$ F.
Multímetro	Multímetro		Multímetro Fluke. Mide el voltaje entregado por el LED receptor IR.
Etanol	Gas: etanol (C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> OH)		Gas empleado para ser censado.
PVB14Fe_10	Material híbrido PVB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		(1 × 1 × 0.001 cm <sup>3</sup> ). Censa el gas etanol.

El montaje y diseño del circuito completo se desarrolló con el software Proteus v8. La Figura 5.5 muestra el circuito esquemático del prototipo N° 2. C1, C2, C3 y U1 son dispositivos empleados para obtener un voltaje casi constante de 5 V, el cual es necesario para alimentar al LED emisor IR (D4). Las resistencias R1 y R2 ayudan a que la corriente en el circuito sea mínima. Por último, las terminales J2-J5 son empleadas para medar el voltaje a la entrada del LED emisor IR y la salida del LED receptor IR.



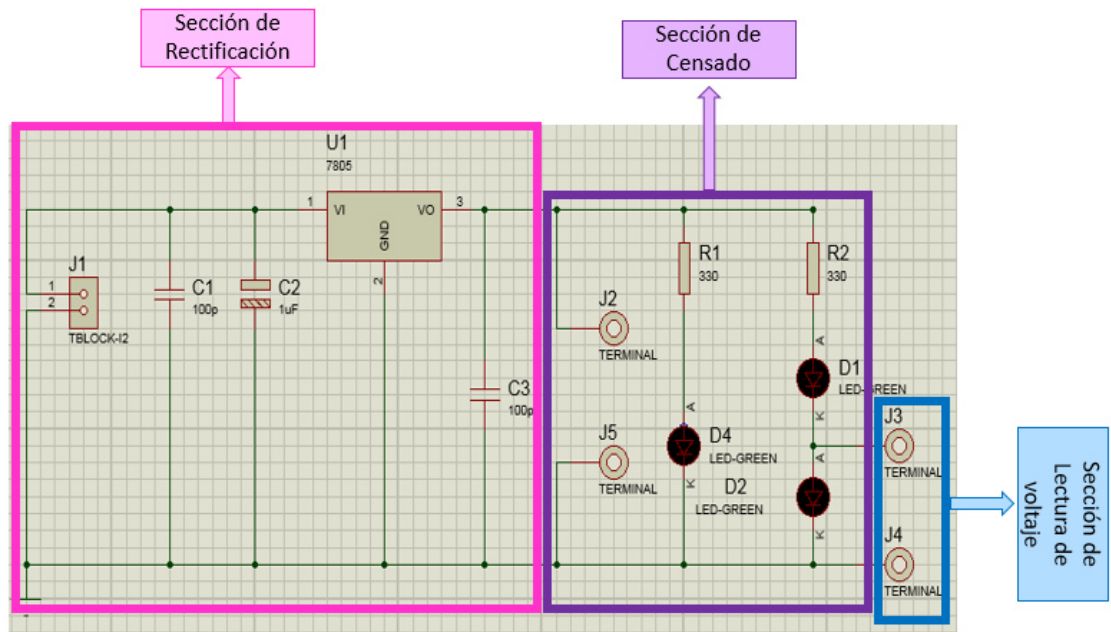


Figura 5.5 Circuito esquemático del prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para fabricar la caja de acrílico, primero se desarrolló un diseño en acrílico negro de 3 mm de espesor y también uno transparente, pero de 5 mm de espesor. La Figura 5.6 ilustra dicha caja, en ella se aprecia las entradas para la conexión de la fuente de voltaje, las salidas para medir el voltaje de los LEDs IR. Adicionalmente, el diseño de la caja posee una puerta móvil para colocar los contenedores de etanol y la película a evaluar.

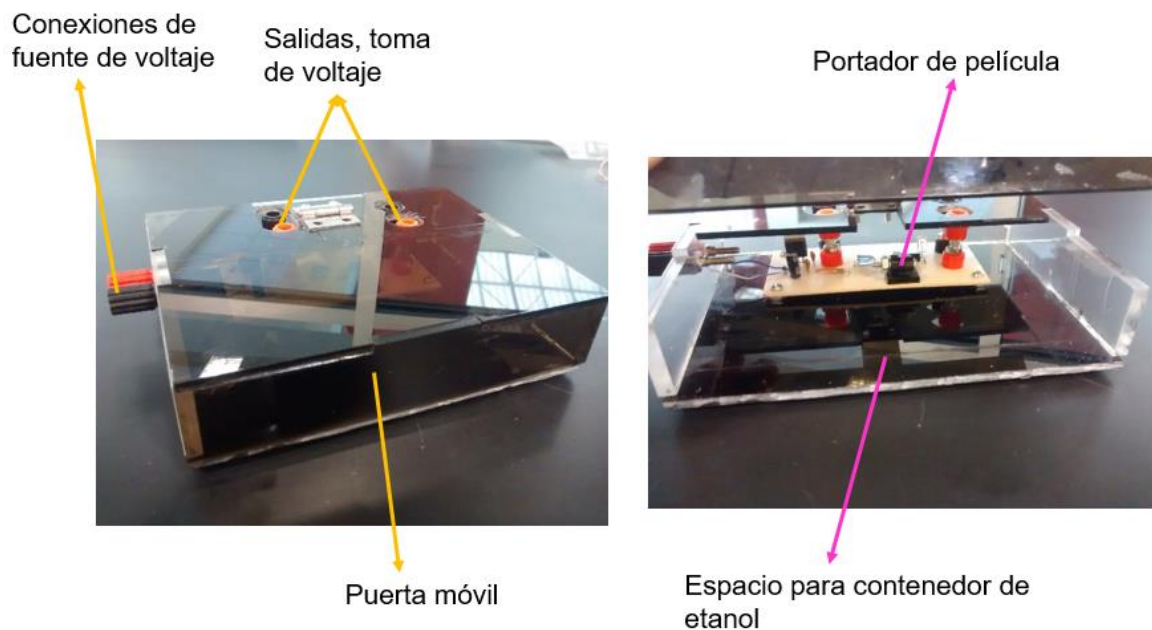


Figura 5.6 Caja de acrílico del prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Partes principales que lo conforman.

### 5.3.2 Principio de funcionamiento del prototipo N° 2

El principio de funcionamiento es el mismo que el empleado para el prototipo N° 1. En la subsección 5.2.2 se describió dicho funcionamiento.

Los pasos para el funcionamiento del equipo se describen a continuación:

- I) Se coloca la película (PVB, PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , PEN) a evaluar en el compartimiento específico (Figura 5.7).

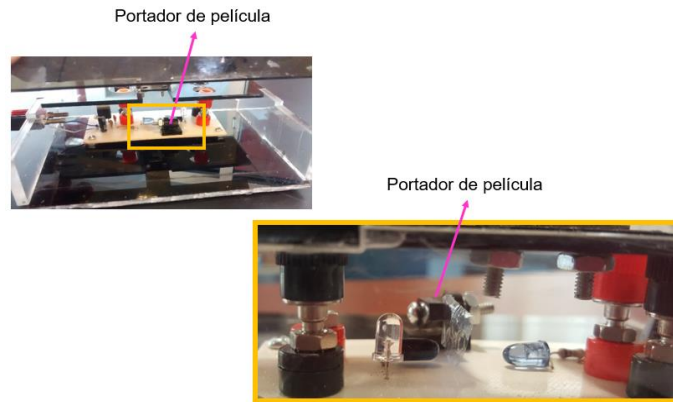


Figura 5.7 Portador de película en el prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- II) Se conecta la fuente de voltaje a la entrada del circuito del sensor de gas. Ésta arroja un voltaje de 8 volts. Posteriormente, con los rectificadores antes mencionados (sección 5.3.1) se obtiene un voltaje de 5 volts que alimentan al LED emisor IR. La Figura 5.8 ilustra la conexión.

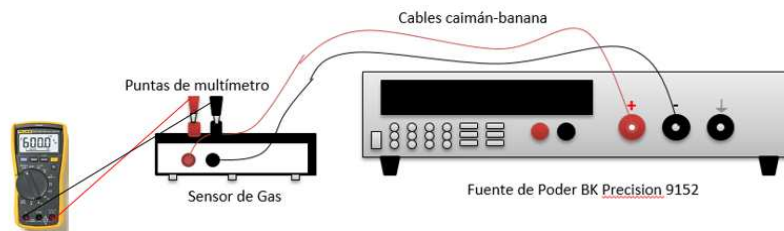


Figura 5.8 Conexión a la entrada del circuito del prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la fuente de voltaje.

- III) Utilizando un multímetro, se conecta y mide el voltaje entregado por el LED receptor IR (Figura 5.8).
- IV) Se coloca el etanol en los contenedores. Cada contenedor contiene un volumen inicial de 6 ml (Figura 5.9).

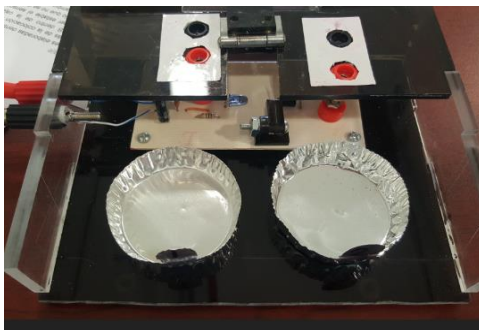


Figura 5.9 Contenedores de aluminio de etanol.

V) Se cierra la puerta móvil de la caja de acrílico, se enciende la fuente de poder y con un cronómetro se mide el tiempo que dura la prueba. En este paso, se mide el voltaje entregado por el LED receptor IR mediante la ayuda de un multímetro. La Figura 5.10 ilustra el procedimiento.

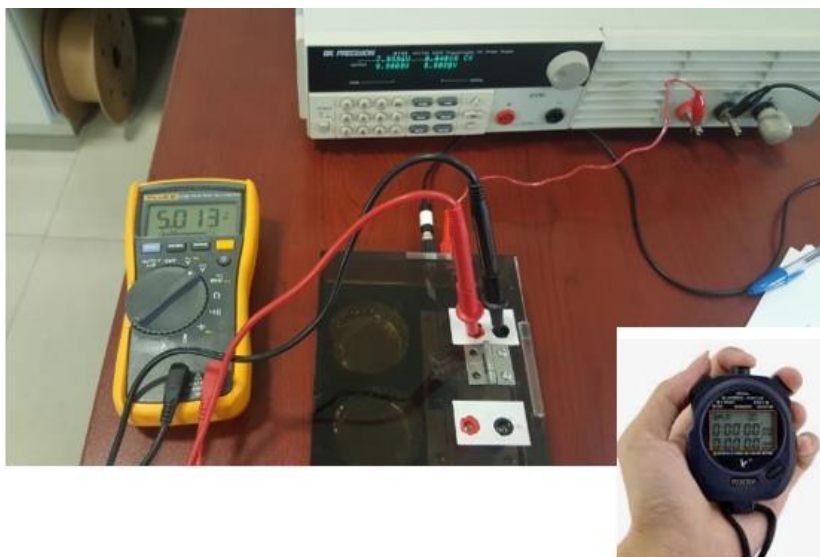


Figura 5.10 Prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en funcionamiento.

Todas las pruebas se realizaron siguiendo los pasos anteriores.

### 5.3.3 Pruebas al prototipo N° 2

Se realizaron 6 pruebas en total, las cuales se resumen en la Tabla 5.5. Se evaluaron tres diferentes condiciones en dos ambientes. Las tres condiciones son: sin película, con película de PVB\_10 y con película híbrida PVB14Fe\_10. Los dos medios ambientes utilizados para la evaluación son: aire y aire/etanol.

Tabla 5.5 Pruebas realizadas para el prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Prueba	Nomenclatura	Ambiente	Tipo de película
1	Aire	Aire	
2	PVB_10 + aire	Aire	PVB
3	PVB14Fe_10 + aire	Aire	PVB14Fe_10
4	Etanol	Aire/etanol	
5	PVB_10 + etanol	Aire/etanol	PVB
6	PVB14Fe_10 + etanol	Aire/etanol	PVB14Fe_10

Cabe destacar que, las mediciones se realizan después de 15 minutos, para permitir la estabilidad del prototipo N° 2. A continuación, se analizan y discuten los resultados obtenidos.

### 5.3.4 Resultados y análisis de resultados del prototipo N° 2

La Figura 5.11 se presenta los resultados obtenidos para las primeras tres pruebas de la Tabla 5.5, en donde solo se utilizó aire a temperatura ambiente. Se observa que el voltaje no varía a través del tiempo para el aire, PVB + aire y PVB14Fe + aire. Estos resultados son esperados, porque no debería existir variación con el aire, debido a que el fin del sensor es ser sensible al gas a detectar (es decir, etanol). Además, la magnitud de voltaje para el PVB + aire (2.435 mV) es semejante al aire (2.434 mV), principalmente porque el PVB transmite en un 95% aproximadamente la luz IR, según lo obtenido (capítulo 4),

al igual que el aire. Y la magnitud del voltaje para el PVB14Fe + aire es menor (2.38 mV) que las anteriores porque, de acuerdo con los datos alcanzados de absorbancia en el capítulo 4, el PVB14Fe transmite en menor intensidad (80% aproximadamente) que el PVB (95% aproximadamente) en la longitud de onda (940 nm) que el LED emisor IR proporciona. Esta variación en el voltaje es característica de la película empleada, lo cual no afecta a los resultados obtenidos.

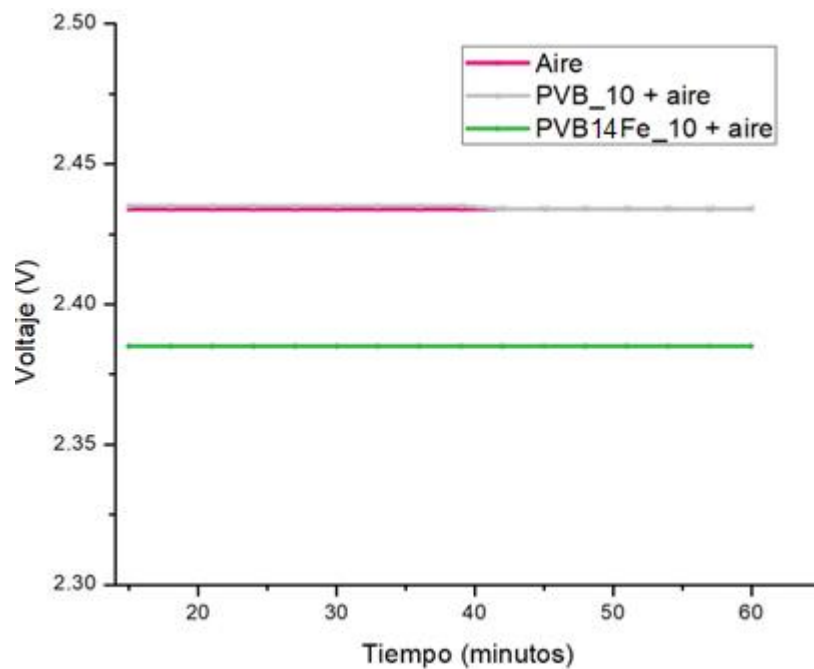


Figura 5.11 Voltaje en función del tiempo del prototipo N° 2 del sensor de gas en aire a temperatura ambiente para: aire, PVB\_10 y PVB14Fe\_10.

La Figura 5.12 muestra los resultados obtenidos para el censado del gas etanol. En la prueba de etanol se observa una disminución de voltaje al minuto 20, éste cambia de 2.433 a 2.432 mV. Se cree que la disminución está relacionada con la saturación del etanol en el ambiente. Después de un periodo de tiempo, el etanol ya no se libera por convección natural con la misma rapidez que al inicio, ya que la concentración de etanol en el ambiente será similar a la concentración de etanol en la charola, obteniendo un estado de equilibrio líquido-

gas. Al visualizar el comportamiento del PVB, existe una disminución de voltaje al minuto 50, en donde el voltaje antes del minuto 50 es de 2.428 y después de este tiempo de 2.427 mV, obtiene un delta de voltaje de 1 mV. Este cambio de voltaje es porque se modifica el equilibrio líquido-gas del etanol en presencia del PVB, puesto que los hidroxilos (OH) del PVB reciben al hidroxilo del etanol, forman puentes de hidrógeno. El resultado es probablemente que el etanol recubre al PVB superficialmente. Este recubrimiento en la superficie del PVB se puede relacionar con la posible dispersión de la luz IR. Finalmente, se observa que para el PVB14Fe + etanol se tienen diversas caídas de voltaje a lo largo del tiempo. La primera a los 18 minutos, el voltaje pasa de 3.82 a 3.81 mV; la segunda es en el minuto 30, el voltaje pasa de 3.81 a 3.79 mV y en la tercera, el voltaje decae de 3.79 a 3.78 mV. Esta película es la única en la que el voltaje cambia a lo largo del tiempo sugiriendo que, el PVB14Fe interacciona con el etanol. De acuerdo a lo comentado en el principio de funcionamiento del prototipo N° 1. Como consecuencia de la reacción entre el etanol y el oxígeno del ambiente, se forma una deflexión en la superficie de los dominios del óxido de hierro, el cual resulta un cambio en la transmisión de la luz IR [98]. Es por ello, que se concluye que el material híbrido PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un buen sensor de etanol a temperatura ambiente.

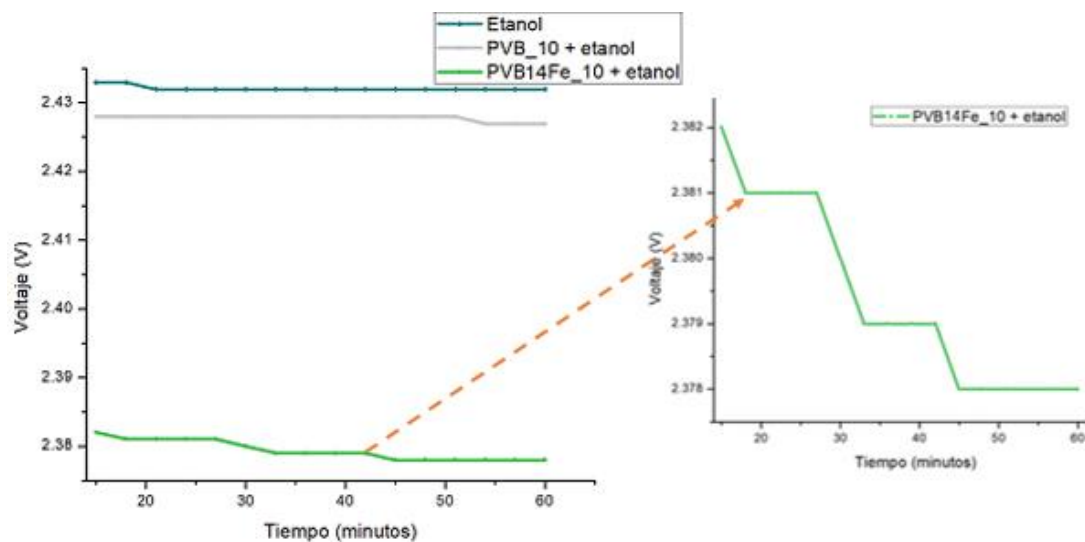


Figura 5.12 Voltaje en función del tiempo, para los resultados del prototipo N° 2 del sensor de gas en ambiente de etanol. Para tres condiciones: aire/etanol, PVB + etanol y PVB14Fe + etanol.

En general, este estudio es un comienzo para conocer el comportamiento del PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como sensor de etanol con resultados positivos, puesto que las proposiciones mencionadas son conjeturas basadas en artículos y literatura encontrada, un análisis más profundo es requerido para validar y explotar el sensor IR empleando al PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Aunado a ello, se requiere de un amplificador de voltaje para observar con mayor eficacia la variación de voltaje a través del tiempo. Sin embargo, se considera que, para el alcance de este trabajo de tesis, dichos resultados son positivos y suficientes, dando partida para el estudio a profundidad del PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como sensor de gas.



# Capítulo 6

## Conclusiones

Las nanopartículas de óxido de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se sintetizaron *in situ* en una matriz de PVB para obtener películas híbridas magnéticas de PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Se sintetizaron películas con tres concentraciones nominales de hierro (11%, 14% y 17%) y de tres espesores diferentes (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ) para analizar su influencia sobre las propiedades magnéticas y ópticas de estas películas. Las muestras sintetizadas se caracterizaron mediante MO y SEM, a partir de lo cual se concluye que, al incrementar la concentración nominal de hierro y el espesor, se incrementan los aglomerados y relieves observados en las superficies. El tamaño característico promedio de las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintetizadas fue inferior a 8 nm, como se observó durante el análisis realizado mediante TEM. Las imágenes obtenidas mediante TEM muestran también que, la morfología de las nanopartículas cambia de cuasi-esféricas a ovaladas al aumentar la concentración nominal de hierro.

Por otra parte, las películas híbridas estudiadas mediante magnetometría de muestra vibrante presentaron el comportamiento superparamagnético esperado a temperatura ambiente. Estas curvas de magnetización, revelaron que existe un incremento de la magnetización, cuando ambos el campo magnético aplicado y la concentración nominal de hierro aumentan. Esto es, aplicando el mismo campo magnético, la magnetización de la película aumenta casi en un 100% cuando se incrementó la concentración nominal de hierro a un 17%. Esto significa que, para la muestra PVB17Fe\_30 que presentó el valor máximo de magnetización, se obtuvo un incremento de aproximadamente de un 100% ( $M =$

4 emu/g) más que para la muestra PVB14Fe\_30 ( $M = 2$  emu/g) y que a su vez aumenta aproximadamente en un 100% su magnetización con respecto a la muestra de PVB11Fe\_30 ( $M = 1$  emu/g) al incrementarse el campo magnético. Este comportamiento es consecuencia de, al tener mayor contenido de hierro en las muestras, los monodominios alineados son más y por ende la respuesta de magnetización es mayor. Sin embargo, a bajas temperaturas (4.5 K), se logró identificar un comportamiento ferromagnético en las películas híbridas, y además se identificó una temperatura de bloqueo menor a 12 K.

Mediante espectroscopia FT-IR, se identificó que las películas híbridas estudiadas presentan interfaces conformadas por interacciones entre las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y los grupos hidroxilos (OH) de PVB, lo que confirma el carácter híbrido de las películas magnéticas propuestas. En estos mismos resultados, al comparar el efecto del espesor de las películas, se identificó que la forma de la espectros FT-IR no se ve afectada de manera importante al aumentar el espesor de la película, pero la intensidad de las bandas del espectro de transmisión de la luz IR sí, puesto que ésta es menor al disminuir el espesor.

Los espectros de absorción, la banda óptica prohibida, el coeficiente de extinción y el índice de refracción se determinaron a partir de mediciones experimentales mediante el espectrómetro UV-VIS. Los resultados muestran una disminución en la banda óptica prohibida cuando aumenta la concentración nominal de hierro en la película híbrida. Para películas de PVB puro con un grosor de 30  $\mu\text{m}$ , el intervalo de la banda óptica prohibida fue de 5.409 eV. Este valor disminuye a 2.385 eV, 2.286 eV o 1.936 eV después de agregar 11%, 14% o 17% de concentración nominal de hierro, respectivamente. En lo que respecta a los espectros del coeficiente de extinción, éstos siguen la misma tendencia de los espectros de absorción, observando un desplazamiento de sus bandas hacia longitudes de onda mayores (desplazamiento a la derecha) cuando aumenta la concentración nominal de hierro o del espesor. Esto se relaciona con el tamaño y la forma de las nanopartículas. Finalmente, el índice de refracción de las películas híbridas de PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aumenta, cuando se incrementa la

concentración nominal de hierro y el espesor de la película. Este comportamiento se debe a que, al aumentar el espesor, la densidad es mayor, ya que se agrupan y aglomeran las nanopartículas, provocando una densidad alta. Aunado a lo anterior, el método de casting “multicapa” puede inducir la acumulación de aire u oxígeno en las capas que conforman una película PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con espesores mayores a 10 µm.

Para finalizar, todo este estudio permitió el diseño y desarrollo de un prototipo de sensor de gas, en donde el gas a detectar fue etanol. De acuerdo a los resultados obtenidos, la película PVB14Fe\_10 es un adecuado sensor de gas etanol. Porque, como se observó, esta película fue la única que cambiaba su voltaje a través del tiempo repetidas veces. Sin embargo, para un mejor resultado un amplificador de voltaje a la salida del sensor será necesario, el cual debería analizarse en futuros trabajos.

# Referencias

- [1] Lebeau, B., & Innocenzi, P. (2011). Hybrid Materials For optics and Photonics. *Chem. Soc. Rev., The Royal Society of Chemistry*, 40, 886–906.
- [2] Barachevsky, V. (2018). Advances in Photonics of Organic Photochromism. *Journal of photochemistry and photobiology. A: Chemistry*, 354, 61–69.
- [3] López-Walle, B., & Reyes-Melo, E. (2013). Characterization and Dynamics of Polymer Microactuators. Ch. 2. Micky Rakotondrabe, Ed. *Smart Materials-Based Actuators at the Micro/Nano-Scale: Characterization, Control and Applications*. Springer-Verlag, 57–82.
- [4] Science History Institute. (2018). The History and Future of Plastics. [online] Available at: <https://www.sciencehistory.org/the-history-and-future-of-plastics> [Fecha de acceso 19 junio 2018].
- [5] Puente-Córdova, J.G. (2013). Síntesis y Caracterización de un Material Híbrido de Matriz Polimérica de Polivinil Butiral. Tesis de maestría. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- [6] Hu, Y. *et al.* (2017). Preparation and Optical Properties of Magnetic Carbon/Iron Oxide Hybrid Dots. *RSC Adv.*, 7, 41304-41310.
- [7] Bonilla-Muñoz, A, Sánchez-Marcos, J., & Herrasti, P. (2017). Magnetic Nanoparticles-Based Conducting Polymer Nanocomposites. *Springer series on polymer and composite materials*, 45-80.
- [8] Martínez-Cavanas, M., López-García M., Barriada, J.L., Herrero, R., and Sastre de Vicente, M.E. (2016). Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles. Development of Magnetic Hybrid Materials for Efficient As(V) Removal. *Chemical Engineering Journal*, 301, 83–91.
- [9] Odenbach, S. (2016). Microstructure and rheology of magnetic hybrid materials. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 86, 269–279.

- [10] Luna-Martínez, J. *et al.* (2012). Synthesis and Characterization of a Magnetic Hybrid Material Consisting of Iron Oxide in a Carboxymethyl Cellulose Matrix. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(3), 1097–4628.
- [11] Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., and Kim, W.S. (2015). Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(2), 023501.
- [12] Luna Martínez, J. F. *et al.* (2010). Iron Oxide Nanoparticles Obtained from a Fe(II) - Chitosan Polymer Film. *Advanced Electron Microscopy and Nanomaterials, Trans Tech Publications*, 644, 51–55.
- [13] Lopez-Walle, B., & Reyes-Melo, M. (2014). Characterization and Dynamics of Polymer Microactuators. *Smart Materials-Based Actuators at the Micro/Nano-Scale: Characterization, Control, and Applications*, 15–39.
- [14] Suárez Sandoval, F., & Lopez-Walle, B. (2013). Microinterruptor Magnético con Material Híbrido. *Ingenierías*, XVI, 14–19.
- [15] López-Walle, B., Romo-Rico, J., Puente-Córdova, J., & Reyes-Melo, M. (2014). Synthesis and Mechanical Characterization of Magnetic Hybrid Materials with PVB as Polymeric Matrix for Micro-Actuation Applications. *MRS Proceedings*, 1708.
- [16] Rentería-Baltierrez, F. (2017). Comportamiento Mecánico y Eléctrico de Materiales Híbridos con Matriz Polimérica, una Aplicación del Cálculo Fraccionado. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- [17] Puente-Córdova, J. G. (2017). Síntesis y Caracterización del Comportamiento Eléctrico de Materiales Híbridos Magnéticos. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- [18] Llamas-Hernández, M., López-Walle, B., Rakotondrabe, M., & Reyes-Melo, E. (2017). Dynamic Behavior of Magnetic Hybrid Films of Polyvinyl Butyral/Iron

- Oxide Nanoparticles (PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for their Control as Microactuators. *Physica B: Condensed Matter*.
- [19] Li, Y., Zhao, H., Ban, H., & Yang, M. Composites of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanosheets with Polyaniline: Preparation, Gas Sensing Properties and Sensing Mechanism. *Sensors and Actuators B: Chemical, Elsevier BV*, 245, 34–43.
- [20] Tang, H. *et al.* (2014). Optical Properties and Thermal Stability of Poly(Vinyl Butyral) films Embedded with LaB<sub>6</sub>@SiO<sub>2</sub> Core–Shell Nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, 75, 908–915.
- [21] Lui, S.Y., Lian, L., Pan, J., Lu, J.G., & Shieh, H.P.D. (2018). Highly Sensitive and Optically Transparent Resistive Pressure Sensors Based on a Graphene/Polyaniline-Embedded PVB Film. *IEEE transactions on electron devices*, 65(5), 1939-1945.
- [22] Callister, W. D. (2007). Materials Science and Engineering: An Introduction. USA: John Wiley & Sons, 7th Ed., 114–128.
- [23] Hayt, W.H. Jr and Buck, J.A. (2011). Teoría electromagnética. México: McGraw-Hill Interamericana, 7 ma. Ed. Capítulo 10.
- [24] Fox, M. (2010). Optical Properties of Solids (Oxford Master Series in Physics), New York, USA: Oxford University Press. Chapter 1.
- [25] Milosavljevic, V. (2012). Electronic Gas Sensors and Detectors – Clasification and Operating Principles. [online] Electronics-base.com. Available at: <http://www.electronics-base.com/general-description/gas-sensors/171-electronic-gas-sensors-and-detectors-clasification-and-operating-principles> [Accessed 22 Jun. 2018].
- [26] Pistek, D., Merinska, D., Dujkova, Z. & Tupy, M. (2010). The Mechanical and Optical Properties of the PVB Nanocomposites. *Proceedings of the 3rd WSEAS International Conference on Advances in Sensors, Signals and Materials, World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS)*, 26–29.

- [27] Talens, R. (2018). Types of Pigments | Royal Talens. [online] Royaltalens.com. Available at: <https://www.royaltalens.com/information/a-guide-to-pigments/types-of-pigments/> [Accessed 22 Jun. 2018].
- [28] Swanepoel, R. (1983). Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16.
- [29] Al-Kuhaili, M., Saleem, M. & Durrani, S. (2012). Optical Properties of Iron Oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Thin Films Deposited by the Reactive Evaporation of Iron. *Journal of Alloys and Compounds*, 521, 178–182.
- [30] Mahendia, S., Tomar, A. K., Goyal P. K. & Kumar, S. (2013). Tuning of Refractive Index of Poly(Vinyl Alcohol): Effect of Embedding Cu and Ag Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, 113 (7), 073103.
- [31] Wing, C. E. G. (2006). Las Nanopartículas: Pequeñas Estructuras con Gran Potencial, El Inin hoy *Contato Nucl*, 24–29.
- [32] Hasany, S. F., Rehman, A., Jose, R. & Ahmed, I. (2012). Iron Oxide Magnetic Nanoparticles: A Short Review. *AIP Conference Proceedings*, 1502, 298–321.
- [33] Hummel, R. E. (2011). *Electronic Properties of Materials*. USA: Springer. (3<sup>rd</sup> Ed.). Chapter.
- [34] Otero, J. (2015). Estudio del Superparamagnetismo: Nanomagnetismo en Partículas. Universidad de Edinburgo. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/280720713\\_Estudio\\_del\\_superparamagnetismo\\_nanomagnetismo\\_en\\_particulas](https://www.researchgate.net/publication/280720713_Estudio_del_superparamagnetismo_nanomagnetismo_en_particulas) [acceso 26 junio 2018].
- [35] Zanella, R. (2012). Metodologías para la Síntesis de Nanopartículas: Controlando Forma y Tamaño. *Mundo Nano*, 5, 69-81.
- [36] Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., & Kim, W.S. (2015). Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16, 43.
- [37] Ramos, M. & Castillo, C. (2011). Aplicaciones Biomédicas de las Nanopartículas Magnéticas, *Ideas CONCYTEG*, 6(72). 629–646.

- [38] Kayani, Z. N, *et al.* (2015). Structural, Optical and Magnetic Properties of Iron Oxide Nano-particles. *Materials Today: Proceedings*, 2 (10), 5660–5663.
- [39] Boppart, H., Schlegel, A. & Wachter, P. (1980). Optical Properties of Magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Philosophical Magazine B, Taylor & Francis*, 42, 431–432.
- [40] Singh, G., Jalandhara, D. & Yadav, K. (2016). Effect of Grain Size on Optical Properties of Iron Oxide Nanoparticles. *AIP Conference Proceedings*, 1728.
- [41] Chirita, M., *et al.* (2009).  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical and Photoelectrochemical Applications. *Chemical Bulletin*, 54, 1–8.
- [42] Al-Kuhaili, M., Saleem, M. & Durrani, S. (2012). Optical Properties of Iron Oxide ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Thin Films Deposited by the Reactive Evaporation of Iron. *Journal of Alloys and Compounds*, 521, 178-182.
- [43] Seo, J., Kuk, S. & Kim, K. (1997). Thermal Decomposition of PVB (Polyvinyl Butyral) Binder in the Matrix and Electrolyte of Molten Carbonate Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 69, 61-68.
- [44] Zhang, X., Hao, H., Shi, Y. & Cui, J. (2015). The Mechanical Properties of Polyvinyl Butyral (PVB) at High Strain Rates. *Construction and Building Materials*, 93, 404 – 415.
- [45] Dhaliwal, A. & Hay, J. (2002). The Characterization of Polyvinyl Butyral by Thermal Analysis *Thermochimica Acta*, 391, 245 – 255.
- [46] Weber, S. Kuraray. (2013). Central Supply of Raw Materials in Place for All PVB Film Production Plants in Troisdorf. [online]. Available at: [http://www.kuraray.eu/en/presse/singlenews/news/spezielle-pvb-folie-laesst-auch-ultraviolette-licht-ungefiltert-passieren-trosifol-uv-nutzt-die-g/?tx\\_news\\_pi1%5Bcontroller%5D=News&tx\\_news\\_pi1%5Baction%5D=detail](http://www.kuraray.eu/en/presse/singlenews/news/spezielle-pvb-folie-laesst-auch-ultraviolette-licht-ungefiltert-passieren-trosifol-uv-nutzt-die-g/?tx_news_pi1%5Bcontroller%5D=News&tx_news_pi1%5Baction%5D=detail) [acceso 26 junio 2018].
- [47] SAFLEX. Polivinil Butiral de Absorción Solar Saflex® SG4. Hoja de producto.
- [48] Mohammadian-Kohol, M.; Asgari, M. & Shakur, H. (2016). A Detailed Investigation of the Gamma-Ray Radiation Effects on the Optical Properties of Polyvinyl Butyral Film. *International Journal for Light and Electron Optics*, 127,



7459 – 7468.

- [49] **Gray.** Real Academia Española. Diccionario de la lengua española. Recuperado de <http://dle.rae.es/?id=JVwWaUl>.
- [50] Spangler, L., Hurlbut, J., Cashen, D., & Robb, E. (2016). Next Generation PVB Interlayer for Improved HUD Image Clarity, *SAE Int. J. Passeng. Cars - Mech. Syst.* 9 (1), 360-365. <https://doi.org/10.4271/2016-01-1402>.
- [51] Kuhakongkiat, N., *et al.* (2017). Design of Thermochromic p+Polymer Blends Containing Low-Mass Compounds. *Journal Applied of Polymer. Sci.*, 135.
- [52] Nanko, M. (2009). Definitions and Categories of Hybrid Materials. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*, 11, 1 – 8.
- [53] Reyes-Melo, E., González-González V. A. & Luna Martínez, J. F. (2011). Materiales híbridos magnéticos. *Ingenierías*, XIV, 6– 12.
- [54] Lee, Y. *et al.* (2015), High-Performance Perovskite–Graphene Hybrid Photodetector. *Advance Materials*, 27, 41– 46.
- [55] Huang, F. *et al.* (2017). Novel Nb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F/WS<sub>2</sub> Hybrid Nanomaterials with Enhanced Optical Absorption and Photocatalytic Activity. *Nanotechnology*, 28.
- [56] Li, C. *et al.* (2017). Silver Nanoparticles/Polydimethylsiloxane Hybrid Materials and Their Optical Limiting Property. *Journal of Luminescence*, 190, 1–5.
- [59] Sett, D. and Basak, D. (2017). Effects of Surface Capping with Poly-Vinyl Butyral (PVB) on the Ultraviolet Photosensing Properties of ZnO Nanorods. *AIP Conference Proceedings*, 1832, 050033.
- [58] Lin, P-Y., Wu, Z.S., Juang, Y.D., Fu, Y.S., & Guo, T.F. (2016). Microwave-Assisted Electrospun PVB/CdS Composite Fibers and Their Photocatalytic Activity Under Visible Light. *Microelectronic Engineering*, 149, 73–77.
- [57] Fu, X., Yu. Y., Feng, J., & Ng Ming, K. (2015). Fabrication of Transparent and Photoluminescent Poly(VinylButyral)/Carbon Dots Nanocomposite Thin Film. *Material Research Express* 2.
- [60] Materials Characterization; *ASM Handbook*, 10, (1986).
- [61] Wade, L. G. J. (2004). Química Orgánica. *Pearson Education*. Capítulo 12.

- [62] Fujiwara, H. (2007). Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. Wiley.
- [63] Débora G. and Eugene A.I. (2002). Fundamentals and Applications of Spectroscopy Ellipsometry. *Quim. Nova*, 25 (5), 794-800.
- [64] [Du 2015] Du, M., Tang, G.H. (2015). Optical property of nanofluids with particle agglomeration. *Solar Energy*. Vol. 122. Páginas 864–872.
- [65] Sickfeld, J. (1996). Paint and Coating Testing Manual. Hrgs. von Joseph. V. Koleske, 925 S., zahlreiche Abb. Und Tabellen, ASTM Philadelphia, 1995, ISBN 0–8031–2060–5. American Technical Publishers Ltd., 27–29 Knowl piece, Wilbury Way, Hitchin, Herts, SG4 OSX, England. Materials and Corrosion, 47: 524-524. doi:10.1002/maco.19960470916.
- [66] Warson, H. (2001). European Coatings Handbook, Edited by T Brock, M Groteklaes and U Zoril; translated by H Yesson. Curt R. Vincentz Verlag, Hanover, 2000, 410, ISBN 3-87870-559. Polym. Int., 50: 256-256. Doi: 10.1002/1097-0126(200102)50:2<256: AID-PI611>3.0.CO; 2-R.
- [67] Mirzaei, A. (2016). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Nanoparticle Ethanol Sensor. Journal of the Korean Physical Society, 69, 373. DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.69.373>.
- [68] Mufti, N., Atma, T., & Fuad, A. (2014). Synthesis and Characterization of Black, Red and Yellow Nanoparticles Pigments From the Iron Sand. AIP Conference Proceedings 1617 (1), 165- 169. Doi: 10.1063/1.4897129.
- [69] Wicks, Z.W.JR, Jones, F.N., & Pappas, S.P. Organic Coating, Science and Technology. Wilry Interscience, Second edition. Chapter 8, 364.
- [70] Gharibshahi, L., Saion, E., Gharibshahi, E., Shaari, A.H., & Matori, K.A. (2017). Structural and Optical Properties of Ag Nanoparticles Synthesized by Thermal Treatment Method. *Materials*, 10, 402. Doi: 10.3390/ma10040402.
- [71] Ingham, B., et al. (2011). How Nanoparticles Coalesce: An *in Situ* Study of Au Nanoparticle Aggregation and Grain Growth. *Chemistry of Materials* 23(14), 3312-3317.

- [72] Bantz, C., Koshkina, O., Lang, T., Galla, H.-J., Kirkpatrick, C. J., Stauber, R. H., Maskos, M., Beilstein J. (2014). The Surface Properties of Nanoparticles Determine the Agglomeration State and the Size of the Particles Under Physiological Conditions. *Nanotechnol*, 5, 1774–1786. doi:10.3762/bjnano.5.188.
- [73] Reyes-Melo, E. *et al.* (2018) Synthesis and Characterization of a Polymeric Magnetic Hybrid Material Composed of Iron Oxide Nanoparticles and Polyvinyl Butyral. *Ingeniería Investigación y Tecnología*. 19(1), 113-123.
- [74] Peddis, D., Cannas, C., Musinu, A., & Piccaluga, G. (2009) Magnetism in Nanoparticles: Beyond the Effect of Particle Size. *Chemical European Journal*. 15, 7822-782.
- [75] Koksharov, Y., *et al.* (2000). Electron Paramagnetic Resonance Spectra Near the Spin-Glass Transition in Iron Oxide Nanoparticles. *Physical Review B*, 63, 012407.
- [76] Bruvera, I. J., Mendoza Zélis, P., Pilar Calatayud, M., Goya, G.F., & Sánchez, F.H. (2015). Determination of the Blocking Temperature of Magnetic Nanoparticles: The Good, the Bad, and the Ugly. *Journal of Applied Physics*, 118 (18), 184304.
- [77] Livesey, K. L., *et al.* (2018). Beyond the Blocking Model to Fit Nanoparticle ZFC/FC Magnetisation Curves. *Scientific Reports*, 8 (1), 11166-11166.
- [78] Nooris, M., Aparna, D., & Radha, S. (2015). Synthesis and Characterization of  $MFe_2O_4$  (M = Co, Ni, Mn) Magnetic Nanoparticles for Modulation of Angiogenesis in Chick Chorioallantoic Membrane (CAM). *Euro Biophys Journal*, 45, 139–148. Doi 10.1007/s00249-015-1083-0.
- [79] Qin, X.-X., & Cheng, Z.-L. (2016). Application of Ionic Liquids as a Catalyst in the Synthesis of Polyvinyl Butyral (PVB) Polymer. *Chinese Chemical Letters*, 27, 145-148.
- [80] Weller, B.; Kothe, C. & Kothe, M. (2010). Thermal Stability of Polymeric Interlayer Materials. *Challenging Glass Conference Proceedings*, 2, 505-514.

- [81] Migahed, M., & Zidan, H. (2006). Influence of UV-Irradiation on the Structure and Optical Properties of Polycarbonate Films. *Current Applied Physics*, 6, 91-96.
- [82] Al-Kuhaili, M. *et al.* (2012). Optical Properties of Iron Oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Thin Films Deposited by the Reactive Evaporation of Iron. *Journal of Alloys and Compounds*, 521, 178-182.
- [83] Ivanov, V.B., *et al.* (2014). Accelerated Testing of Thermo-Oxidative Degradation of Polyvinyl Butyral. *Thermochimica Acta*, 589(10), 70-75.
- [84] Barroso, M., Pendlebury, S. R., Cowan A. J. & Durrant, J. R. (2013). Charge Carrier Trapping, Recombination and Transfer in Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Water Splitting Photoanodes. *Chemestry Science*, 4, 2724–2734.
- [85] Deng, H. *et al.* (2016). Anodized Iron Oxide Nanostructures on Different Carbon Steels for Photoelectrochemical Water Splitting. *Journal Chinese Chemical Society*. 63(7), 596-600.
- [86] Sivula, K., Le Formal, F., Grätzel M. S. (2011). Water Splitting Progress using Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Photoelectrodes. *ChemSusChem*, 4, 432-449. Doi: 10.1002/cssc.201000416.
- [87] Zuber, A., *et al.* (2016). Detection of Gold Nanoparticles with Different Sizes Using Absorption and Fluorescence Based Method. *Sensors and Actuators B: Chemical* 227, 117-127.
- [88] Kayani Z. N. *et al.* (2014). Growth and Characterization of Iron Oxide Nanocrystalline Thin Films via Sol-Gel Dip Coating Method. *IEEE Transactions on Magnetism*, 50 (8), 2200304.
- [89] E. I. du Pont de Nemours and Company, Diebold, M.P. (2014). Application of Light Scattering to Coatings. Doi: 10.1007/978-3-319-12015-7\_2.
- [90] Lehmuskero A, Kuittinen M, & Vahimaa P. (2007). Refractive Index and Extinction Coefficient Dependence of Thin Al and Ir Films on Deposition Technique and Thickness. *Optics Express*, 15 (17), 10744-10752.
- [91] Kadhim R.G. (2016). Study of Some Optical Properties of Polystyrene - Copper Nanocomposite Films. *World Scientific News*, 30, 14-25.

- [92] Tangod, V.B, Raikar, P., Mastiholi, B.M. & Raikar, U.S. (2015). Determination of Extinction, Absorption and Scattering Coefficients of Gold Nanoparticles. *Journal of Shivaji University (Science & Technology)*, 41(2).
- [93] Abd-Elrahman, M.I, *et al.* (2014). Effect of the Film Thickness on the Optical Constants and Dispersion Parameters of Chalcogenide  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Ag}_{10}$  Thin Film. *Materials Science in Semiconductor Processing* 24, 21–25.
- [94] Lazarova, K., Vasileva, M., Marinov, G., & Babeva, T. (2014). Optical Characterization of Sol–Gel Derived  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Thin Films. *Optics & Laser Technology*, 54, 114-118.
- [95] Predescu, A.M., *et al.* (2018). Synthesis and Characterization of Dextran-Coated Iron Oxide Nanoparticles. *Royal Society. Open sci.*5: 171525. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.171525>.
- [96] Vatasescu-Balcan, R.A., Predola, D., Ungureanua, F. & Costache, M. (2008). Study of Iron Oxide Nanoparticles Coated with Dextrin Obtained by Coprecipitation. *Journal of Optoelectronics of Advance Materials*, 10 (3), 693 – 696.
- [97] Shanmuga, S.I., Singhal, M. & Sen, S. (2015). Synthesis and Characterization of Carrageenan Coated Magnetic Nanoparticles for Drug Delivery Applications. *Translational Biomedicine*, 6(3), 19.
- [98] Zhou, X. *et al.* (2015). Highly Sensitive Acetone Gas Sensor Based on Porous  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Nanospheres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 577-583.
- [99] Tan, T., Chen, J., Liu, K., & Huang, X. (2016). Synthesis of Porous  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Microroads Via *In Situ* Descomposition of  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  Precursor for Ultra-Fast Responding and Recovering Ethanol Gas Sensor. *Sensors and Actuators B*, 230, 46-53.
- [100] Patil, J.Y., Nadargi, D.Y., Gurav, J.L., & Suryavanshi, S.S. (2014). Glycine Combusted  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Gas Sensor: Evaluation of Structural, Morphological and Gas Response Properties. *Ceramics International*, 40, 10607-10613.
- [101] Wang, C. *et al.* (2015). Design of Superior Ethanol Gas Sensor Based on Al-Doped  $\text{NiO}$  Nanorod-Flowers. *ACS Sensors*, 1 (2), 131–136.

- [102] Liu, X. *et al.* (2012). A Survey on gas sensing technology. *Sensors*, 12, 9635-966. Doi: 10.3390/s120709635.
- [103] Galystian, *et al.* (2015). Nanostructural ZnO Chemical Gas Reaction. *Ceramic Internationals*, 41 (10), 14239-14224.
- [104] Choudhury, A. (2009). Polyaniline/Silver Nanocomposites: Dielectric Properties and Ethanol Vapour. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138(24), 318-325.
- [105] Gilbertson, LM. (2014). Life Cycle Impacts and Benefits of a Carbon Nanotube-Enabled Chemical Gas Sensor. *Environment Science Technology*, 48, 11360–11368.
- [106] Martinez-Hipatl, C., Muñoz-Aguirre, S., Beltrán-Pérez, G., Castillo-Mixcoatl, J., & Rivera-De la Rosa, J. (2010). Detection of Volatile Organic Compounds by an Interferometric Sensor. *Sensors and Actuators*, 147, 37-42.
- [107] Christie, S., Scorsone, E., Persuad, K., & Kvasnik, F. (2005). Remote Detection of Gaseous Ammonia Using the Near Infrared Transmission Properties of Polyaniline. *Sensors and Actuators B*, 90, 163-169.
- [108] Bae, M.K., Lim, J.A., Kim, S., & Song, Y-W. (2013). Ultra-Highly Sensitive Optical Gas Sensors Based on Chemomechanical Polymer-Incorporated Fiber Interferometer. *Optical Society of America*, 21 (2).
- [109] Viet Long, N. (2015). Iron Oxide Nanoparticles for Next Generation Gas Sensors. *International Journal of Metallurgical & Materials Engineering* 1, 119. Doi: <http://dx.doi.org/10.15344/2455-2372/2015/119>.
- [110] Mirzaei, A. (2016). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Nanoparticle Ethanol Sensor. *Journal of the Korean Physical Society*, 69, 373. Doi: <https://doi.org/10.3938/jkps.69.373>.
- [111] Arshak, K. & Gaidan, I. (2005). Gas Sensing Properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO Screen-Printed Thick Films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 111-112, 58-62.

- [112] Arshak, K. *Morris, D., Arshak, A., & Korostynska, O.* (2008). Sensitivity of Polyvinyl Butyral/Carbon-Black Sensors to Pressure. *Thin Solid Films*, 516(10), 3298-3304.
- [113] Arshak, K. and Gaidan, I. (2006). Development of Array of Polymer/MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixtures for Use in Gas Sensing Applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 118 (1-2), 386-392.
- [114] Workman, J., & Weyer, L. (2007). *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*. CRC Press-Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL.
- [115] R.M.A. Azzam. (1995). Ellipsometry in W.L. Wolfe (ed.), Handbook of Optics. McGraw-Hill, New York, second edition, chapter 27, 27.1-27.22.
- [116] Nestler, P., & Helm, C.A. (2017). Determination of Refractive Index and Layer Thickness of nm-Thin Films Via Ellipsometr. *Optics Express*, 25 (22), 301052.
- [117] Jung, J., Bork, J., Holmgaard, T., & Kortberk, N.A. (2004). Ellipsometry. *Aalborg University*. Institute of Physics and Nanotechnology. Chapter 1-3.

# Lista de Figuras

Figura 2.1 Radiación electromagnética: componente del campo eléctrico ( $\epsilon$ ), componente del campo magnético ( $H$ ), longitud de onda ( $\lambda$ ), amplitud de la onda ( $A$ ) y frecuencia de la onda ( $f$ ) [22].

Figura 2.2 Esquemmatización de las dos primeras ecuaciones de Maxwell, las cuales describen la dirección del campo eléctrico y magnético: (a) primera ecuación de Maxwell, dirección de campo eléctrico; (b) segunda ecuación de Maxwell, dirección de campo magnético.

Figura 2.3 Esquemmatización de la tercera y cuarta ecuación de Maxwell, las cuales describen la influencia entre el campo magnético y el eléctrico: (a) tercera ecuación de Maxwell, al inducir un campo magnético se produce un campo eléctrico; (b) cuarta ecuación de Maxwell, al inducir una corriente eléctrica (un campo eléctrico) se produce un campo magnético.

Figura 2.4 Espectro de radiación electromagnética [22].

Figura 2.5 Fenómenos generales presentes entre la estructura de la materia y la onda de luz [24].

Figura 2.6 Esquemmatización de los niveles y subniveles de energía de un átomo: (a) Niveles y subniveles en orden creciente de energía; (b) modelo de Bohr.

Figura 2.7 Proceso de absorción por mecanismo de transición electrónica: (a) absorción del fotón por el electrón, (b) espectro de emisión del hidrógeno [22].

Figura 2.8 Diferentes estructuras de los polímeros [22].

Figura 2.9 Estructura del polivinil butiral (PVB) dividida en sus tres unidades principales [5].

Figura 2.10 Ilustración de la respuesta obtenida al cambiar la forma del PVB en el vidrio laminado.



Figura 3.1 Diagrama de material híbrido que muestra las diferentes concentraciones nominales de sal precursora empleadas y por consiguiente de hierro, así como los espesores utilizados.

Figura 3.2 Proceso de síntesis de las películas híbridas magnéticas.

Figura 3.3 Películas híbridas precursoras, depositadas sobre cinta de teflón, 60  $\mu\text{m}$  de espesor aproximadamente.

Figura 3.4 Cambio de color en la síntesis de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : (a) de amarillo a café oscuro; (b) de café oscuro a rojo cobrizo.

Figura 3.5 Nomenclatura para las diferentes muestras de material híbrido empleado.

Figura 3.6 (a) Luz no polarizada y polarizada, (b) componentes del vector  $\mathbf{F}$  ( $F_x, F_y$ ) al polarizar la luz [63].

Figura 3.7 (a) Luz polarizada elípticamente, (b) proceso de reflexión de la luz polarizada sobre una superficie [62].

Figura 3.8 Esquema de un elipsómetro [62].

Figura 4.1 Lado “aire” y lado “teflón” de la película híbrida PVB11Fe\_10 (resolución  $5312 \times 2988$  ppp).

Figura 4.2 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB11Fe\_10: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”. (Resolución  $5312 \times 2988$  ppp).

Figura 4.3 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB14Fe\_10: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”. (Resolución  $5312 \times 2988$  ppp).

Figura 4.4 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB17Fe\_10: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”. (Resolución  $5312 \times 2988$  ppp).

Figura 4.5 Imágenes del microscopio óptico para las películas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con espesor de 10  $\mu\text{m}$ . Parte superior, lado “aire”: (a) PVB11Fe\_10, (c) PVB14Fe\_10, (e)

PVB17Fe\_10. Parte inferior, lado “teflón”: (b) PVB11Fe\_10, (d) PVB14Fe\_10, (f) PVB17Fe\_10. (Resolución 5312 × 2988 ppp).

Figura 4.6 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB11Fe\_30: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”. (Resolución 5312 × 2988 ppp).

Figura 4.7 Esquema del método de casting “multicapa” para la película híbrida, observando el cambio de espesor al incrementar las capas precursoras.

Figura 4.8 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB14Fe\_30: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”. (Resolución 5312 × 2988 ppp).

Figura 4.9 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB17Fe\_30: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”. (Resolución 5312 × 2988 ppp).

Figura 4.10 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB11Fe\_60: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”. (Resolución 5312 × 2988 ppp).

Figura 4.11 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB14Fe\_60: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”. (Resolución 5312 × 2988 ppp).

Figura 4.12 Imágenes del microscopio óptico para la película PVB14Fe\_60: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”. (Resolución 5312 × 2988 ppp).

Figura 4.13 Imágenes de SEM de la película PVB11Fe\_30: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”.

Figura 4.14 Imágenes de SEM de la película PVB14Fe\_30: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”.

Figura 4.15 Imágenes de SEM de la película PVB17Fe\_30: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”.

Figura 4.16 Imágenes de SEM de la película PVB11Fe\_60: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”.

Figura 4.17 Imágenes de SEM de la película PVB14Fe\_60: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”.

Figura 4.18 Imágenes de SEM de la película PVB17Fe\_60: (a) lado “aire”, (b) lado “teflón”.

Figura 4.19 Imágenes de HRTEM: (a) PVB11Fe\_30, (b) PVB14Fe\_30, (c) PVB17Fe\_30.

Figura 4.20 Distribución del tamaño característico de nanopartículas para las películas híbridas: (a) PVB11Fe\_30, (b) PVB14Fe\_30, (c) PVB17Fe\_30.

Figura 4.21 Gráficos de magnetización ( $M$ ) vs campo magnético aplicado ( $H$ ) para PVB11Fe\_30, PVB14Fe\_30 y PVB17Fe\_30 a temperaturas constantes: (a) 300 K, (b) 4.5 K.

Figura 4.22 Magnetización en función de la temperatura, a un campo magnético constante ( $H$ ) de 100 Oe para las películas híbridas PVB11Fe\_30, PVB14Fe\_30 y PVB17Fe\_30.

Figura 4.23 Espectro FT-IR de las películas: (a) polivinil butiral PVB\_30, (b) PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> espesor 10  $\mu\text{m}$ , (c) PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> espesor 30  $\mu\text{m}$ , (d) PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> espesor 60  $\mu\text{m}$ .

Figura 4.24 Espectro FTIR para las películas de PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donde se resalta el efecto del espesor (10, 30 y 60  $\mu\text{m}$ ) para los diferentes contenidos de hierro (11%, 14% y 17%): (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe y (d) PVB17Fe.

Figura 4.25 Ejemplo del montaje para obtener las reflexiones al incidir un haz de luz sobre la película PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figura 4.26 Espectro de absorbancia en la región de UV-VIS-IR cercano para las películas con espesores de 10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ : (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe, (d) PVB17Fe.

Figura 4.27 Espectro de absorbancia en función de la longitud de onda para las películas de PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a diferentes espesores: a) 10  $\mu\text{m}$ , b) 30  $\mu\text{m}$ , c) 60  $\mu\text{m}$ .

Figura 4.28  $(\alpha h\nu)^2$  vs energía para PVB\_30.

Figura 4.29 Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda a diferentes espesores (10, 30 y 60  $\mu\text{m}$ ) para las diferentes películas: (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe, (d) PVB17Fe.

Figura 4.30 Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda observando el efecto del espesor de las películas PVB y PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (11%, 14% y 17% de Fe) con diferentes espesores: (a) 10  $\mu\text{m}$ , (b) 30  $\mu\text{m}$  y (c) 60  $\mu\text{m}$ .

Figura 4.31 Índice de refracción en función de la longitud de onda. Se observa el efecto del espesor (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ) sobre el índice de refracción para las películas: (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe, (d) PVB17Fe.

Figura 4.32 Índice de refracción en función de la longitud de onda para las películas de PVB y PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (11%, 14% y 17% de Fe) con espesor: (a) 10  $\mu\text{m}$ , (b) 30  $\mu\text{m}$ , (c) 60  $\mu\text{m}$ .

Figura 5.1 Prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Partes principales que lo conforman.

Figura 5.2 Prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Figura 5.3 Esquema de funcionamiento del prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : (a) atmósfera de aire, (b) atmósfera de aire/etanol.

Figura 5.4 Voltaje en función del tiempo para las cuatro pruebas realizadas al prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Figura 5.5 Circuito esquemático del prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Figura 5.6 Caja de acrílico del prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Partes principales que lo conforman.

Figura 5.7 Portador de película en el prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Figura 5.8 Conexión a la entrada del circuito del prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la fuente de voltaje.

Figura 5.9 Contenedores de aluminio de etanol.

Figura 5.10 Prototipo N° 2 del sensor de gas PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en funcionamiento.

Figura 5.11 Voltaje en función del tiempo del prototipo N° 2 del sensor de gas en aire a temperatura ambiente para: aire, PVB\_10 y PVB14Fe\_10.

Figura 5.12 Voltaje en función del tiempo, para los resultados del prototipo N° 2 del sensor de gas en ambiente de etanol. Para tres condiciones: aire/etanol, PVB + etanol y PVB14Fe + etanol.

Figura A.1 Banda óptica prohibida (espesor 10 μm): (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe, (d) PVB17Fe.

Figura A.2 Banda óptica prohibida (espesor 30 μm): (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe, (d) PVB17Fe.

Figura A.3 Banda óptica prohibida (espesor 60 μm): (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe, (d) PVB17Fe.

Figura B.1 Índice de refracción de PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, empleando un elipsómetro: (a) PVB\_30; (b) PVB11Fe (10 μm, 30 μm y 60 μm); (c) PVB14Fe (10 μm, 30 μm y 60 μm); (d) PVB17Fe (10 μm, 30 μm y 60 μm).

Figura B.2 Coeficiente de extinción de PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, empleando un elipsómetro: (a) PVB\_30; (b) PVB11Fe (10 μm, 30 μm y 60 μm); (c) PVB14Fe (10 μm, 30 μm y 60 μm) y (d) PVB17Fe (10 μm, 30 μm y 60 μm).

# Lista de Tablas

Tabla 1.1 Proyectos realizados por el equipo de trabajo en relación a materiales híbridos.

Tabla 2.1 Métodos para calcular el índice de refracción y el coeficiente de extinción [28-30].

Tabla 3.1 Relación de concentración nominal, PVB/THF y  $\text{FeCl}_2/\text{THF}$  para modificar el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del material híbrido PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabla 3.2 Películas PVB y PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintetizadas.

Tabla 3.3 Resumen de las técnicas de caracterización utilizadas en las películas PVB y PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabla 4.1 Principales bandas de los espectros FT-IR asociadas a las vibraciones del PVB y de las diferentes películas híbridas de PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (11%, 14% y 17%) con diferentes espesores (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ).

Tabla 4.2 Bandas de absorción para las películas de PVB y PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabla 4.3 Banda óptica prohibida de las películas de PVB y PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (11%, 14% y 17% de Fe), a tres espesores distintos (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ).

Tabla 5.1 Sensores infrarrojos, partes que lo conforman, factores que desfavorecen su funcionamiento y ventajas de este sensor.

Tabla 5.2 Componentes del prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabla 5.3 Pruebas realizadas al prototipo N° 1 del sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabla 5.4 Componentes del prototipo N° 2 sensor de gas PVB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y su descripción principal.

# Anexo A

## Banda óptica prohibida

La banda óptica prohibida se obtuvo a partir de la relación de Tauc, como se especificó en capítulo 4, sección 4.4 Caracterización óptica. En este apéndice se muestra las Figuras restantes donde se observa el cálculo de la banda óptica prohibida. La Figura A.1 representa la banda óptica prohibida para PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con espesor de 10 micrómetros, la Figura A.2 para PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero con un espesor de 30 micrómetros y la Figura A.3 para PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero con un espesor de 60 micrómetros.

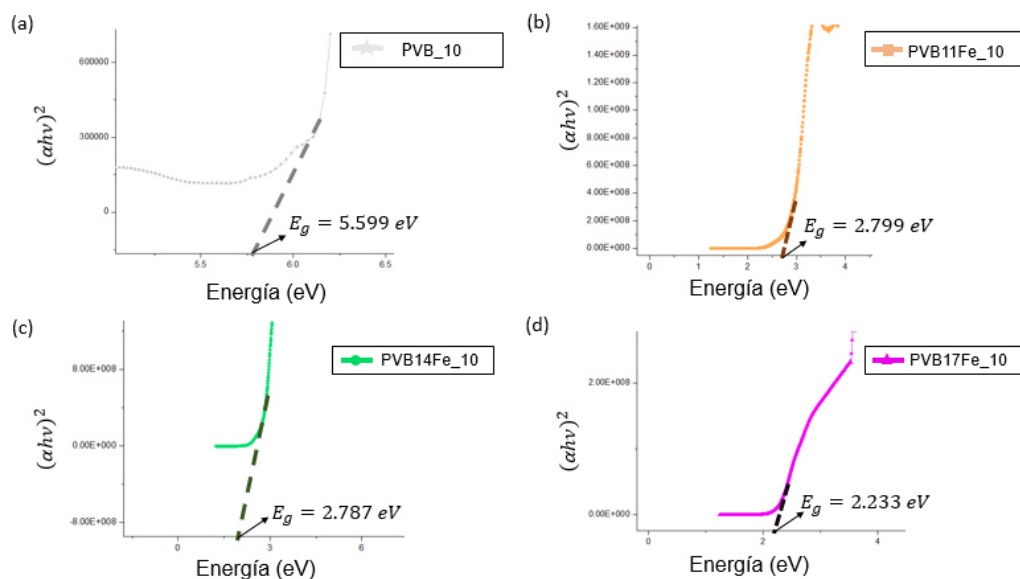


Figura A.1 Banda óptica prohibida (espesor 10 μm): (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe, (d) PVB17Fe.

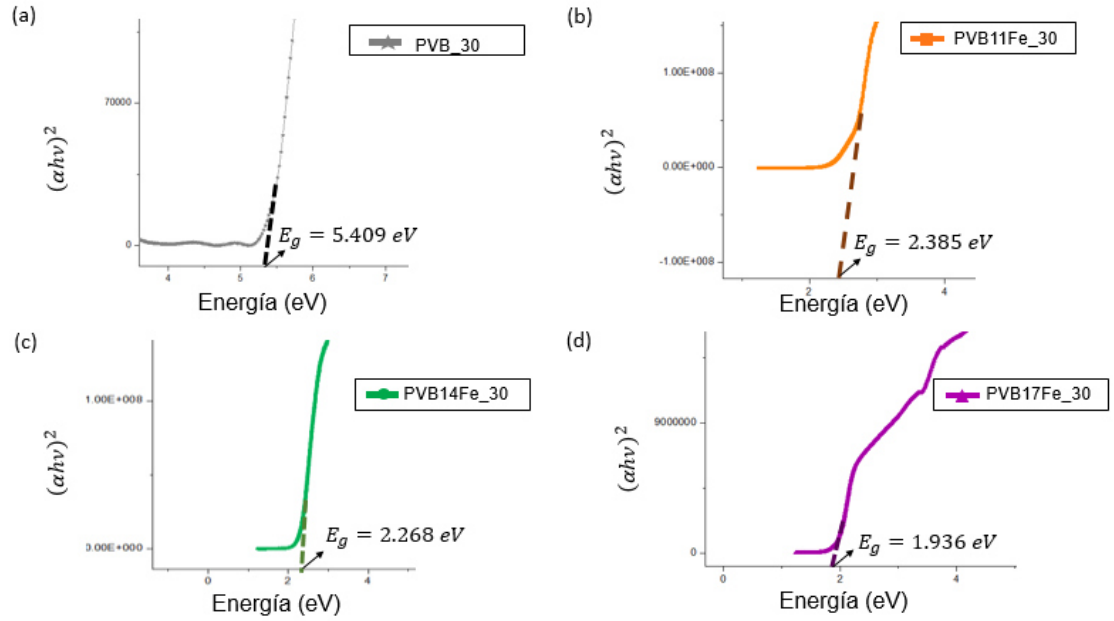


Figura A.2 Banda óptica prohibida (espesor 30  $\mu\text{m}$ ): (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe, (d) PVB17Fe.

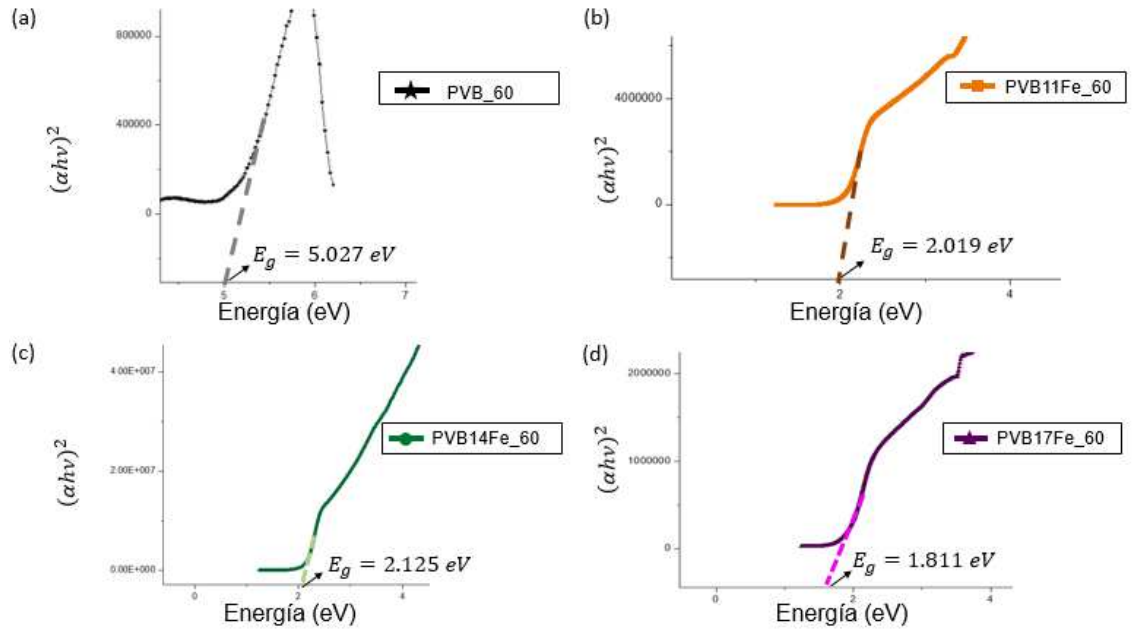


Figura A.3 Banda óptica prohibida (espesor 60  $\mu\text{m}$ ): (a) PVB, (b) PVB11Fe, (c) PVB14Fe, (d) PVB17Fe.



# Anexo B

## Método iterativo y código de programa: coeficiente de extinción e índice de reflexión

Para estimar los valores corregidos de reflexión y transmisión de luz se obtiene mediante un método iterativo.

$$r_{i+1} = \frac{2r_i}{1+tt_i^2} \sqrt{(1+t_i^2)^2 - 4t_i^2 r_i (2-r_i)} \quad (19)$$

$$t = \frac{2t_i}{(1-r_i)^2 + \sqrt{(1-r_i)^2 - 4t_i^2 r_i}} \quad (20)$$

Entonces, se estima  $r_{i+1}$  de la Ecuación (19), donde se coloca el valor de  $r_i$  y  $t = 1$ . El resultado  $r_{i+1}$  se sustituye en  $t_{i+1}$  en Ecuación (20); ahora este valor se sustituye en  $r_{i+1}$ , pero con el valor  $r_i$  calculado. Este proceso se repite hasta una tolerancia de 0.001. Para ello, se empleó un código de programación en Visual Basic, el cual se puede observar a continuación:

```
Private Sub CommandButton1_Click()
```

```
Dim Rr, t, Tt, r As Double
```

```
Dim rant, tant, err1, err2 As Double
```

```
For i = 0 To 800
```

```
Rr = Cells(4 + i, 4)
```

Tt = Cells(4 + i, 6)

err1 = 1

err2 = 1

rant = 0

tant = 0

t = 1

r = Rr

iterar:

If err2 > 0.00001 Then

rant = r

tant = t

$$r = 2 * Rr / (1 + t^2 + ((1 + t^2)^2 - 4 * t^2 * Rr * (2 - Rr))^{0.5})$$

$$t = 2 * Tt / (((1 - r)^2) + (((1 - r)^4) - (4 * (Tt^2) * (r^2))))^{0.5}$$

err1 = Abs(r - rant)

err2 = Abs(t - tant)

GoTo iterar

iterar2:

Elseif err1 > 0.00001 Then

rant = r

tant = t

$$r = 2 * Rr / (1 + t^2 + ((1 + t^2)^2 - 4 * t^2 * Rr * (2 - Rr))^{0.5})$$
$$t = 2 * Tt / (((1 - r)^2) + (((1 - r)^4) - (4 * (Tt^2) * (r^2))))^{0.5}$$

err1 = Abs(r - rant)

err2 = Abs(t - tant)

GoTo iterar2

Else

Cells(4 + i, 7) = r

Cells(4 + i, 8) = t

End If

Next

End Sub

# Anexo C

## Elipsometría

En este apéndice se describen algunos resultados obtenidos mediante la técnica de elipsometría, y que no fueron presentados en la sección de resultados de este manuscrito. Debido a la poca información encontrada para el material híbrido estudiado, es decir, un polímero con nanopartículas de óxido de hierro, se utilizó esta técnica para comparar el resultado obtenido mediante UV-VIS.

Para el análisis de los resultados arrojados por el equipo se requiere de un software especial y base de datos específicos. La preparación de la muestra requirió de un portaobjetos como sustrato [114, 115, 116, 117].

En la Figura B.1 se muestran los espectros del índice de refracción para las muestras: (a) PVB\_30; (b) PVB11Fe (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ); (c) PVB14Fe (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ) y (d) PVB17Fe (10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ ).

La forma de las curvas de los espectros obtenidos para las películas híbridas no permitió el desarrollo de un análisis que permita identificar el efecto del espesor sobre el índice de refracción de las muestras analizadas. Por ejemplo, para el PVB11Fe, el índice de refracción aumenta al disminuir el espesor, pero el PVB11Fe\_60 no conserva esta tendencia. Al pasar al PVB14Fe, al aumentar el espesor aumenta el valor del índice de refracción, pero, para el PVB14Fe\_60 no. Y el PVB17Fe aumenta el valor del índice de refracción al disminuir el espesor. Entonces, la razón por la cual las películas con espesor de 60 micrómetros no presenten el mismo comportamiento, se debe a la aglomeración de las nanopartículas, lo que provoca un cambio en la dirección de la luz y como resultado un índice de refracción diferente. Además, la dispersión de la luz que las partículas aglomeradas ocasionan al medir el índice de refracción

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante UV-VIS, el índice de refracción incrementa al aumentar el espesor, pero los resultados obtenidos mediante elipsometría no. Porque para PVB11Fe y PVB14Fe el índice de refracción aumenta al disminuir el espesor. Se considera que la razón de este comportamiento está asociado a la aglomeración de partículas. Sí, el haz de luz incide sobre partículas aglomeradas, éstas pueden cambiar la dirección del haz provocando una dirección más corta a la cual debería seguir. Así, al aumentar el espesor hay más aglomeración de nanopartículas y un menor índice de refracción [115]. Se requerirá de nuevas mediciones, cuidado en la preparación de muestras y conocimiento de bases de datos adecuados para obtener índices de refracción para el PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

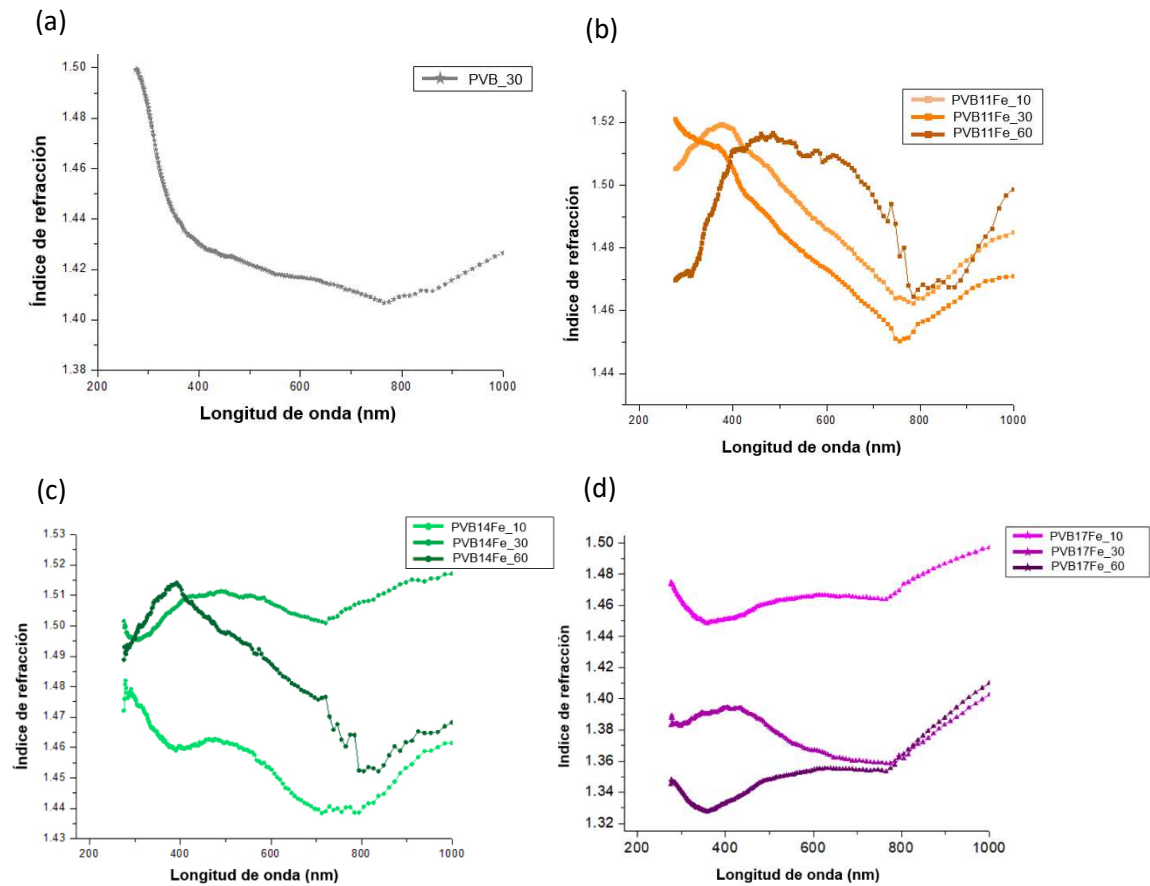


Figura B.1 Índice de refracción de PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, empleando un elipsómetro: (a) PVB\_30; (b) PVB11Fe (10 μm, 30 μm y 60 μm); (c) PVB14Fe (10 μm, 30 μm y 60 μm); (d) PVB17Fe (10 μm, 30 μm y 60 μm).

Los espectros del coeficiente de extinción para el PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con las tres concentraciones nominales de hierro (11%, 14% y 17%) y los tres espesores (10 µm, 30 µm y 60 µm) obtenidas empleando el elipsómetro, se exponen en la Figura B.2. El coeficiente de extinción está relacionado directamente con la absorbancia de las muestras, entonces, el coeficiente de extinción debe presentar una banda relacionado a la absorción mostrada en el espectro de absorción correspondiente. Así, para el PVB tiene que existir una banda alrededor de 300 nm y para PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debe de tener bandas en longitudes de onda como 300 nm, 400 nm y 500 nm, los cuales relacionan las absorciones correspondientes al PVB y al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ahora, para el PVB puro (Figura B.2 (a)) se identifica una banda alrededor de 400 nm. Se puede sugerir, que esta banda está relacionado a la banda de absorción identificada en el PVB puro alrededor de 300 nm, sin embargo, la banda es ancha y las bandas de absorción obtenidas son estrechas.

Para el PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, al aumentar el espesor debería de disminuir el coeficiente de extinción porque, al aumentar el espesor la aglomeración de nanopartículas está presente provocando dispersión y no absorción de luz. Solo para espesores (30 µm o 60 µm) se puede observar una banda relacionado a la absorción de la luz para el PVB y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El espesor de 10 µm de todos los materiales híbridos a comparar (PVB11Fe, PVB14Fe y PVB17Fe) presentan una banda atenuada. Estos resultados no son concordantes con los obtenidos a partir de los espectros de absorción.

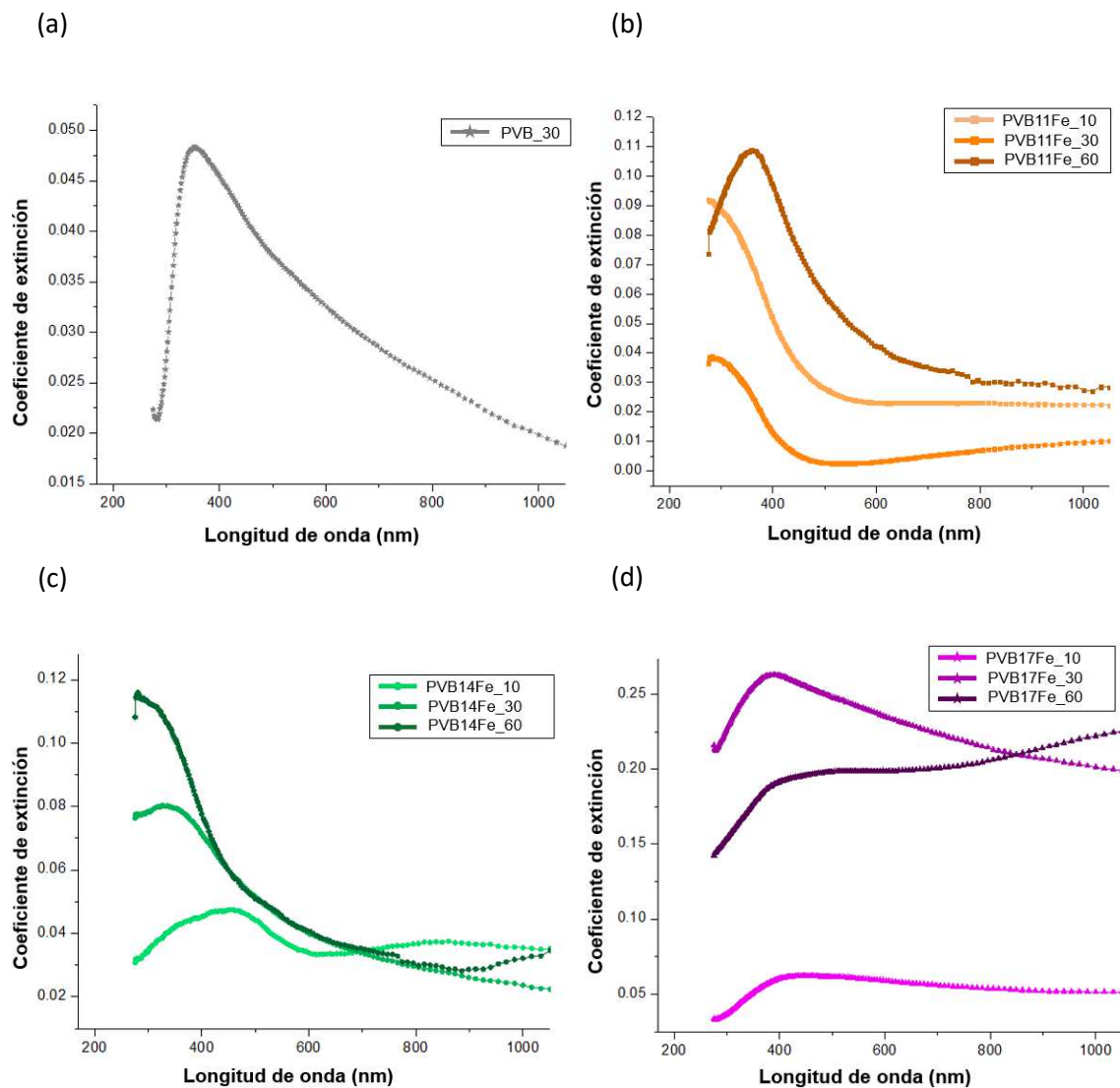


Figura B.2 Coeficiente de extinción de PVB y PVB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, empleando un elipsómetro: (a) PVB\_30; (b) PVB11Fe (10 μm, 30 μm y 60 μm); (c) PVB14Fe (10 μm, 30 μm y 60 μm) y (d) PVB17Fe (10 μm, 30 μm y 60 μm).



# Anexo D

## Partes por millón por volumen

Para el cálculo de partes por millón por volumen ( $\text{ppm}_v$ ) se emplea la Ecuación (23), donde  $v_{\text{soluto}}$ , es el volumen del soluto (etanol),  $v_{\text{solución}}$ , es el volumen de la solución (aire + etanol):

$$\text{ppm}_v = \frac{v_{\text{soluto}}}{V_{\text{solucion}}} \times 10^6 \quad (23)$$

El volumen del soluto se obtiene: midiendo directamente la cantidad de mililitros de etanol inicial ( $t = 0$ ) menos la cantidad de volumen de etanol al final ( $t = t_{\text{final}}$ ). Esto es posible porque se considera que todo el etanol que no está en la charola al  $t = t_{\text{final}}$  se encuentra en un área definida por la caja como gas.

El volumen de la solución se obtiene sumando el volumen del soluto (etanol) más el volumen de aire que está confinado en la caja. Se considera que no hay pérdidas de aire o gas durante la prueba.

El volumen del aire confinado se obtiene calculando el volumen de la caja empleada para el sensor de gas.